

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/05740 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 69/74, 67/02, 67/03, C10M  
129/72, 129/95 // C10N 30:08, 30:00, 40:30

井真希子 (TAKII, Makiko) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府  
宇治市伊勢田町新中ノ荒37番地10号 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04838

(74) 代理人: 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-  
0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル  
Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2000年7月19日 (19.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/204033 1999年7月19日 (19.07.1999) JP  
特願平11/204034 1999年7月19日 (19.07.1999) JP  
特願2000/100551 2000年4月3日 (03.04.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本  
理化学株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒612-8224 京都府京都市伏見区葭島矢倉町  
13番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: および

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川原康行 (KAWA-  
HARA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府宇治市木  
幡西浦49番地 リジェール柳田207号 Kyoto (JP). 高橋  
孝司 (TAKAHASHI, Kouji) [JP/JP]; 〒612-8012 京都府  
京都市伏見区桃山町遠山103番地22号 Kyoto (JP). 滝

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DICARBOXYLIC DIESTER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND REFRIGERATING MACHINE LU-  
BRICATING OIL COMPRISING THE ESTER

(54) 発明の名称: ジカルボン酸ジエステル、その製造方法及び該エステルを含む冷凍機用潤滑油

(57) Abstract: A dicarboxylic diester in which the two carbonyl groups are bonded to adjacent carbon atoms of the ring and which  
has the following properties (1) to (9). (1) total acid value: 0.05 mg KOH/g or lower. (2) sulfated ash content: 10 ppm or lower. (3)  
sulfur content: 20 ppm or lower. (4) phosphorus content: 20 ppm or lower. (5) peroxide number: 1.0 meq/kg or lower. (6) carbonyl  
value: 10 or lower. (7) volume resistivity:  $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  or higher. (8) hydroxyl value: 3 mg KOH/g or lower. (9) water content:  
100 ppm or lower.

[続葉有]

WO 01/05740 A1



---

(57) 要約:

脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジエステルであって、下記物性 1) ~ 9) を有するジエステル、その製造方法及び該ジエステルを含む冷凍機用潤滑油を提供する。

- 1) 全酸価 : 0.05 mgKOH/g以下
- 2) 硫酸灰分 : 10 ppm以下
- 3) 硫黄含量 : 20 ppm以下
- 4) リン含量 : 20 ppm以下
- 5) 過氧化物価 : 1.0 meq/kg以下
- 6) カルボニル価 : 10 以下
- 7) 体積固有抵抗率 :  $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 8) 水酸基価 : 3 mgKOH/g以下
- 9) 水分含量 : 100 ppm以下

## 明細書

### ジカルボン酸ジエステル、その製造方法及び 該エステルを含む冷凍機用潤滑油

5

#### 技術分野

本発明は、冷凍機用潤滑油に適した脂環族ジカルボン酸ジエステル及びその製造方法に関するものである。

10 更に本発明は、ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いるカーエアコン、冷凍冷蔵庫、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機の潤滑油（以下「冷凍機油」という。）として用いられる、２段階の製造方法により得られる脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、その製造方法及び該エステルを含む冷凍機用潤滑油に関する。

15 ここで、本明細書及び請求の範囲において、脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルとは、脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステルであって、その２つのエステル基がシクロヘキサン、シクロヘキセン又はベンゼン等の脂環族基又は芳香族基の隣接する２つの炭素原子に結合しており、該二つのエステル基が互いに異なるものをいう。

20

#### 従来技術

近年、オゾン層の破壊又は地球温暖化の問題から、クロロフルオロカーボン（CFC）であるR11、R12やハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）  
25 C）であるR22などから、ハイドロフルオロカーボン（HFC）であるHFC

ー 1 3 4 a 等への代替冷媒化が進められている。そしてH F C用冷凍機油として  
ポリオールエステル（特開平 3－1 2 8 9 9 1 号、特開平 3－2 0 0 8 9 5 号な  
ど）、ポリビニルエーテル（特開平 6－1 2 8 5 7 8 号など）或いはポリアルキ  
レングリコール（特開平 2－2 4 2 8 8 8 号、特開平 3－3 3 1 9 3 号など）な  
5 どの含酸素系合成油が用いられるようになった。

一方、新しいタイプのエステルとして脂環族ジカルボン酸ジエステルが、WO  
9 7 / 2 1 7 9 2 号において、良好な加水分解安定性を有し、金属加工油や冷凍  
機油に使用可能であることが開示されている。

ところが最近では、地球温暖化の問題意識の高まりから、温暖化物質である二  
10 酸化炭素の排出量を削減するため、各種冷凍機においても省エネルギーに対応し  
た高効率機器の開発が進められている。また一方で、冷媒として使用する代替フ  
ロン（C F C 及びH C F C 代替品）が温暖化物質の一つであるため、冷媒自身の  
使用量を低減することが望まれている。高効率化及び冷媒低減の解決の方法とし  
て、例えば、機器のコンパクト化が挙げられる。しかしながらコンパクト化に伴  
15 い潤滑油の使用条件はますます過酷になっているため、加水分解安定性、熱安定  
性、電気絶縁性、潤滑性などの性能について、従来の冷凍機油が有する以上の性  
能が必要とされてきているが、より高いレベルでの要求性能を満たすには到って  
いない。そのため、冷凍機油に用いるのに適した、より高い性能を有する脂環族  
ジカルボン酸ジエステルを提供することが必要となっている。

20 また、一般に、冷凍機油は、使用する装置に対して適切な粘度特性を有するも  
のが選定される。例えば、J I S－K－2 2 1 1 には冷凍機油の 1 種から 5 種ま  
での分類がなされており、装置や用途によって様々な粘度の冷凍機油が必要であ  
る。

現在、ポリオールエステル系の冷凍機油が実用に供されているが、その粘度を  
25 調整する方法としては、（1）粘度の異なる 2 種以上のポリオールエステルを混

合することにより各種粘度に調整する方法、(2) エステル化段階で、合成原料として使用するアルコール若しくは酸を複数種類混合することにより所望の粘度を有するポリオール混基エステルを1段階で調製する方法、が挙げられ、例えば、特開平3-200895号、特開平4-20597号などに記載がある。

- 5 一方、上記WO97/21792号において、新しいタイプのエステルとして脂環族隣接ジカルボン酸エステルが、良好な加水分解安定性を有し、金属加工油や冷凍機油に使用可能であることが開示されている。又、芳香族隣接ジカルボン酸エステルが、特開平4-226193号において冷凍機油として良好な性能を有することが開示されている。

10

#### 発明の開示

- 前記に鑑み、本発明の第1の目的は、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性、潤滑性などの性能に優れたジカルボン酸ジエステルの製造方法を提供することに  
15 ある。

- 又、発明者らは、脂環族ジカルボン酸エステルを冷凍機油の様々な粘度グレードの必要性に対応できるよう種々検討を重ね、上記(1)の方法に準じた、粘度の異なる2種以上の脂環族隣接ジカルボン酸エステルを混合することにより粘度を調整する方法では、得られたエステル混合物の性能が低粘度エステル又は高粘  
20 度エステルの各々の欠点に起因し、安定性、電気絶縁性、潤滑性、冷媒相溶性等に劣るという問題点が生じる場合があることを見いだした。一方、脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルは、各種粘度グレードの冷凍機油の必要性に対応できることを見いだしたが、上記(2)の方法に準じて混基ジエステルを製造した場合、エステル化の反応性の低さに起因する混基ジエステルの品質不良により、近  
25 年のより厳しい使用条件においては、安定性、電気絶縁性、潤滑性等が十分に満

足できるものではなかった。

従って、本発明の第2の目的は、冷凍機油として使用した場合に様々な粘度に調整容易であり、又、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性及び潤滑性に優れた混基ジエステルの製造方法を提供することにある。

- 5 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の物性を有する脂環族ジカルボン酸ジエステル又は脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルが加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性、潤滑性などの性能に優れていることを見出した。

即ち、本発明は、下記一般式 (E)

10



15

- [式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>X</sup>及びR<sup>Y</sup>は、同一又は互いに異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。但し、Aがベンゼン環である場合、R<sup>X</sup>及びR<sup>Y</sup>は互いに異なって、基-COOR<sup>X</sup>及び基-COOR<sup>Y</sup>は、ベンゼン環の隣接した2つの炭素原子に結合している。]
- 20

で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステルからなる群から選ばれたエステル（又は該エステルを含有する冷凍機用潤滑油）であって、下記の物性

- 25 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g以下

- 2) 硫酸灰分：10 ppm以下  
 3) 硫黄含量：20 ppm以下  
 4) リン含量：20 ppm以下  
 5) 過酸化価：1.0 meq/kg以下  
 5 6) カルボニル価：10以下  
 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上  
 8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下及び  
 9) 水分含量：100 ppm以下

を有するエステル（又は冷凍機用潤滑油）を提供する。

10

ここで、一般式（E）で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステルは、  
 一般式（1）

15



20

[式中、 $\text{A}^1$ はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子  
 またはメチル基を表わす。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なって、炭素数3～18の  
 分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の  
 直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル及び一般式（4）

25



5

[式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2  
10 ～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。又、基-COOR<sup>5</sup>と基-COOR<sup>6</sup>は、Aで表されるシクロヘキサン、シクロヘキセン又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している]  
で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを包含する。

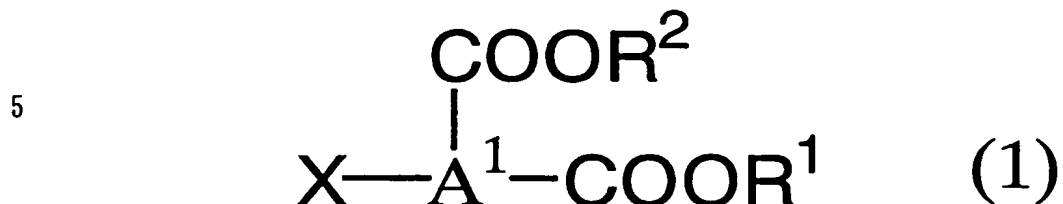
即ち、本発明者らの研究によれば、特定の方法で製造された上記一般式(1)  
15 で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル及び一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルは、上記1)～9)の物性を有しており、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性、潤滑性などの性能に優れていることが見出された。

20 特に、本発明者らは、上記第1の目的を達成すべく鋭意検討の結果、特定の物性を有するアルコールを用い、更に特定の触媒を用いてエステル化若しくはエステル交換反応することにより得られたエステルが、色相が良好であり、冷凍機油に適用した場合、電気絶縁性、熱安定性及び長期加水分解安定性に優れており、従来のものと比べて著しく高性能の冷凍機油を提供することが可能となることを  
25 見だし、かかる知見に基づいて下記項1～項4に係る発明を完成するに至った。



即ち、本発明は、下記の発明に関する。

項 1. 一般式 (1)



10 [式中、A<sup>1</sup>はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子またはメチル基を表わす。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表され、下記の物性1)～9)を有する脂環族ジカルボン酸ジエステル（又は該脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する冷凍機用潤滑油）：

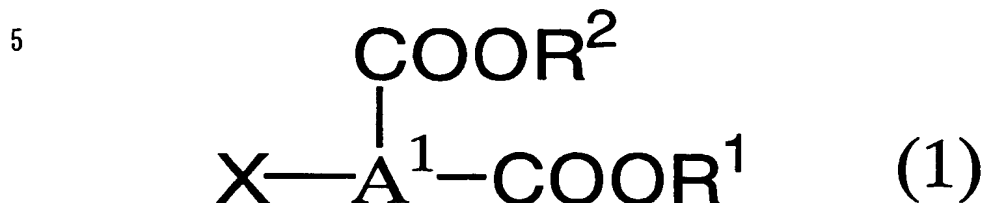
- 15 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下、
- 2) 硫酸灰分：10ppm以下、
- 3) 硫黄含量：20ppm以下、
- 4) リン含量：20ppm以下、
- 5) 過氧化物価：1.0meq/kg以下、
- 20 6) カルボニル価：10以下、
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、
- 8) 水酸基価：3mgKOH/g以下、及び
- 9) 水分含量：100ppm以下。

尚、上記項1の一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル（又

25 は該脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する冷凍機用潤滑油）は、更に、色相

(JIS-K-0071-1-1998に従って測定) が50以下であるのが好ましい。

項2. 一般式(1)



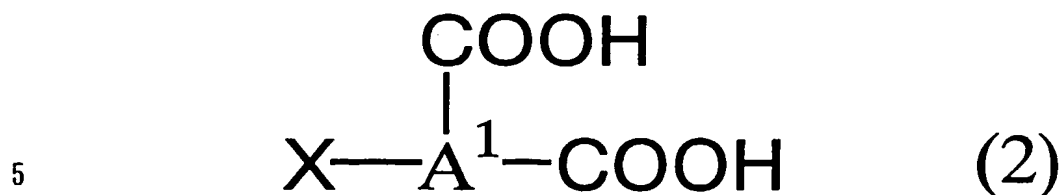
- 10 [式中、A<sup>1</sup>はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子またはメチル基を表わす。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表され、下記1)～9)の物性

- 15 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下、  
 2) 硫酸灰分：10ppm以下、  
 3) 硫黄含量：20ppm以下、  
 4) リン含量：20ppm以下、  
 5) 過酸化物価：1.0meq/kg以下、  
 20 6) カルボニル価：10以下、  
 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、  
 8) 水酸基価：3mgKOH/g以下、及び  
 9) 水分含量：100ppm以下

を有する脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法であって、

- 25 (i)a)一般式(2)



[式中、 $\text{A}^1$ 及び $\text{X}$ は前記に同じである。]

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、

- 10      b) 過酸化物価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを、  
無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で、エステル化反応に供する工程を包含するか、或いは、

a') 一般式 (3)

15



20

[式中、 $\text{A}^1$ 及び $\text{X}$ は前記に同じである。 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は同一又は異なって、炭素数3～4の分岐状のアルキル基又は炭素数1～4の直鎖状のアルキル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルと、

- 25      b') 過酸化物価が1.0 meq/kg以下である炭素数5～18の脂肪族一価アルコ

ール若しくは炭素数 3 ～ 10 の脂環族一価アルコールとを、  
無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で、エステル交換に供し  
て、

一般式 (1) で表されるジエステルを含有する反応混合物を得る工程、

- 5 (ii) 前記工程 (i) で得られた反応混合物から過剰の原料を除去して粗製のジエス  
テルを得る工程、

(iii) 前記工程 (ii) で得られた粗製のジエステルを中和・水洗する工程、

(iv) 前記工程 (iii) で中和され水洗された粗製のジエステルを 1 種～ 4 種の吸着  
剤で処理して精製する工程、

- 10 (v) 前記工程 (iv) で精製されたジエステルを脱水する工程、  
を包含する製造方法。

項 3. 前記項 1 に記載の前記 1) ～ 9) の物性を有する一般式 (1) で表さ  
れる脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する冷凍機用潤滑油。

15

項 4. 前記項 2 に記載の製造法により得られる、前記 1) ～ 9) の物性を有  
する一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する冷凍機用  
潤滑油。

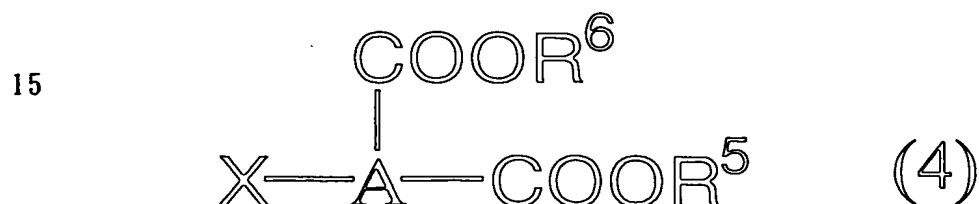
- 20 尚、項 4 に記載の冷凍機用潤滑油は、潤滑油中に含まれる一般式 (1) で表さ  
れる脂環族ジカルボン酸ジエステルが不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下  
でエステル化反応が行われたエステルであることが好ましい。

- 以下、本明細書においては、上記項 1 ～ 項 4 の発明および上記一般式 (1) で  
25 表される脂環族ジカルボン酸ジエステルに関連する発明を、「実施形態 I」とい

う。

また、本発明者らは、前記一般式（４）で表される脂環族隣接ジカルボン酸混  
基ジエステルを冷凍機油に採用し、上記第２の目的を達成すべく鋭意検討の結果、  
5 脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを製造する際、二段階のエステル化反応  
を採用することにより、温和な条件で、高品質の混基ジエステルが得られること、  
得られた混基ジエステルは、冷凍機油として使用した場合、様々な粘度に調整容  
易であり、又、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性及び潤滑性に優れること  
を見いだした。更に、本発明者らは、この技術を芳香族隣接ジカルボン酸混基ジ  
10 エステルに適用しても同様の効果が得られることを見だし、更に検討を加えて  
下記項５～項９に記載の発明を完成するに至った。

項５．一般式（４）



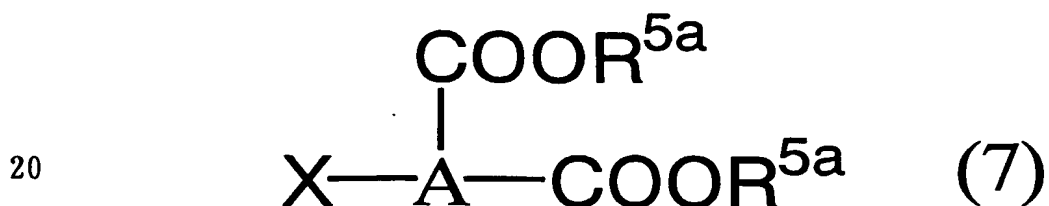
20 [式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、  
Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに異なって、炭素数３  
～１８の分岐状のアルキル基、炭素数１～１８の直鎖状のアルキル基、炭素数２  
～１８の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数３～１０のシクロアルキル基を表  
す。又、基－COOR<sup>5</sup>と基－COOR<sup>6</sup>は、シクロヘキサン、シクロヘキセン  
25 又はベンゼン環の隣接する２つの炭素原子に結合している]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル（又は該脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを含有する冷凍機用潤滑油）であって、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g以下
- 5    2) 硫酸灰分：10 ppm以下
- 3) 硫黄含量：20 ppm以下
- 4) リン含量：20 ppm以下
- 5) 過氧化物価：1.0 meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10 以下
- 10    7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下
- 9) 水分含量：100 ppm以下

を有するエステル（又は冷凍機用潤滑油）。

15    項6. ①一般式（7）



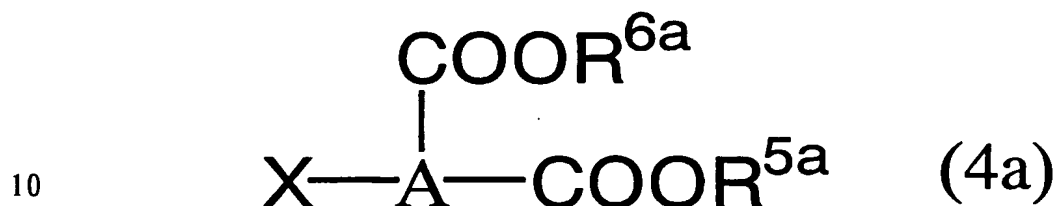
[式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5a</sup>は、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基

25

若しくは炭素数 3～5 のシクロアルキル基である。また、2つの $-\text{COOR}^{5a}$ 基は同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する 2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ（低級アルキル）エステル、

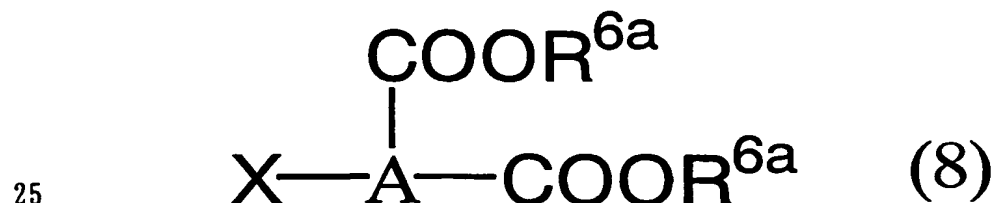
5 ②一般式（4a）



[式中、A及びXは、前記一般式（7）におけると同じであり、 $\text{R}^{5a}$ 及び $\text{R}^{6a}$ は互いに異なって、 $\text{R}^{5a}$ は前記一般式（7）におけると同じであり、 $\text{R}^{6a}$ は炭素数 6～18 の分岐状のアルキル基、炭素数 6～18 の直鎖状のアルキル基、炭素数 6～18 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 6～10 のシクロアルキル基である。また、基 $-\text{COOR}^{5a}$ 及び基 $-\text{COOR}^{6a}$ は、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する 2つの炭素原子に結合している。]

20 で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、及び

③一般式（8）



〔式中、A、X及びR<sup>6a</sup>は、一般式(4a)におけると同じであり、2つの-COOR<sup>6</sup>基は、同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。〕

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルからなり、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下
- 2) 硫酸灰分：10ppm以下
- 10 3) 硫黄含量：20ppm以下
- 4) リン含量：20ppm以下
- 5) 過氧化物価：1.0meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10以下
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 15 8) 水酸基価：3mgKOH/g以下
- 9) 水分含量：100ppm以下

を有するエステル混合物。

項7. 前記一般式(4)

20



25 〔式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、



Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す（特に、R<sup>5</sup>は、炭素数1～5の直鎖状アルキル基又は炭素数3～5の分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>6</sup>は、炭素数6～11の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である）。基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOR<sup>6</sup>は、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルであるか、或いは、

10 ①一般式（7）



15

[式中、A及びXは前記一般式（4）におけると同じであり、R<sup>5a</sup>は、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～5のシクロアルキル基である。

20 また、2つの-COOR<sup>5a</sup>基は同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ（低級アルキル）エステル、

②一般式（4a）

25



5

〔式中、A及びXは、前記の式(7)におけると同じであり、R<sup>5a</sup>及びR<sup>6a</sup>は互いに異なって、R<sup>5a</sup>は前記に同じであり、R<sup>6a</sup>は炭素数6～18の分岐状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数6～10のシクロアルキル基である。また、基-

10 COOR<sup>5a</sup>及び基-COOR<sup>6a</sup>は、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。〕

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、及び

③一般式(8)



15

20 〔式中、A、X及びR<sup>6a</sup>は前記一般式(4a)におけると同じであり、2つの-COOR<sup>6a</sup>基は同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。〕

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルからなるエステル混合物であり、下記の物性

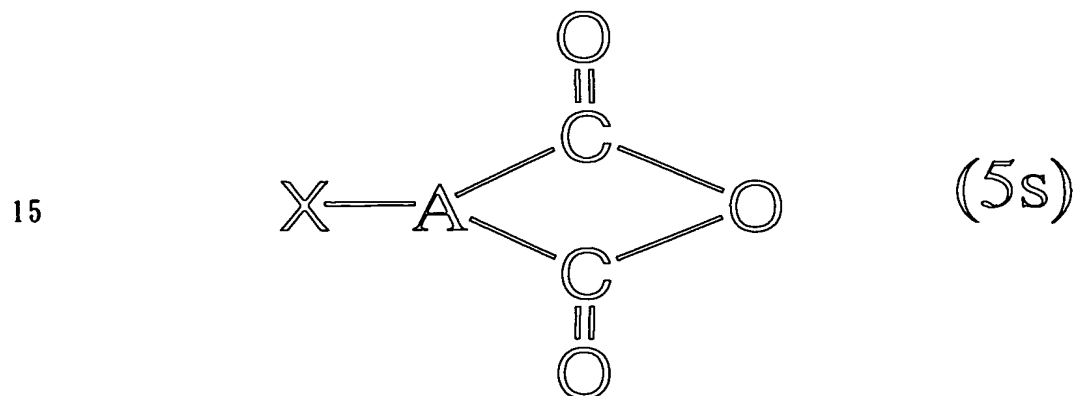
25 1) 全酸価: 0.05 mgKOH/g以下

- 2) 硫酸灰分：10 ppm以下  
 3) 硫黄含量：20 ppm以下  
 4) リン含量：20 ppm以下  
 5) 過氧化物価：1.0 meq/kg以下  
 5 6) カルボニル価：10以下  
 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上  
 8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下  
 9) 水分含量：100 ppm以下

を有する脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又はエステル混合物

10 の製造方法であって、

(i) (a) 一般式 (5s)



20

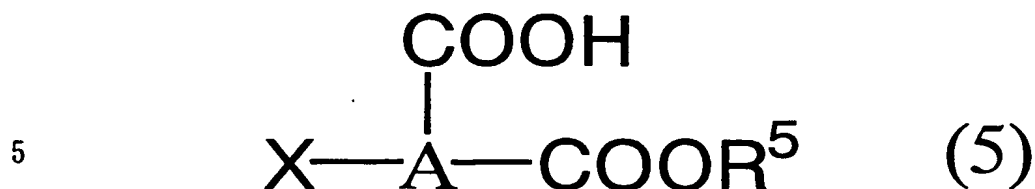
[式中、A及びXは前記に同じである。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と「アルコール成分1」

(即ち、単一アルコール若しくは混合アルコールであって、炭素数1～5の一価アルコール(P)と炭素数6～18の一価アルコール(Q)とのモル比が(P):(Q)=0.

25 1:99.9～100:0(モル比)である)をエステル化反応に供し、一般式

(5)



〔式中、A、X及びR<sup>5</sup>は前記に同じである。基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOHは、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。〕

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを得る工程、

(b) 前記工程(a)で得た一般式(5)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルと下記の「アルコール成分2」(即ち、単一アルコール若しくは混合アルコールであり、炭素数1～5の一価アルコール(S)と炭素数6～18の一価アルコール(T)との比が(S):(T)=0:100～99.9:0.1(モル比)である)とを無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下、更にエステル化反応に供して、

上記①一般式(7)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(低級アルキル)エステル、②一般式(4a)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル及び③一般式(8)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルからなるエステル混合物を含有する反応混合物を得る工程、

(ii) 前記工程(i)で得られた反応混合物から過剰の原料を除去して粗製のエステル混合物を得る工程、

(iii) 前記工程(ii)で得られた粗製のエステル混合物を中和・水洗する工程、

(iv) 前記工程(iii)で中和され水洗された粗製のエステル混合物を1種～4種の吸着剤で処理して精製する工程、

(v) 前記工程(iv)で精製されたジエステルを脱水することにより、前記物性1)～9)を有するエステル混合物を得る工程、及び必要に応じて

- 5      (vi) 得られたエステル混合物から、②の一般式(4a)で表される芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル混合物を分離して、上記一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを得る工程を包含する製造方法。

- 10    項8. 前記項5に記載の前記1)～9)の物性を有する一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又は前記項6に記載の前記1)～9)の物性を有するエステル混合物を含有する冷凍機用潤滑油。

- 項9. 前記項7に記載の製造方法により得られ、且つ、前記1)～9)の物性を有する一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又は前記1)～9)の物性を有するエステル混合物を含有する冷凍機用潤滑油。
- 15

- 尚、項9に記載の冷凍機用潤滑油は、潤滑油中に含まれる一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又はエステル混合物が、
- 20    工程(a)及び工程(b)におけるエステル化反応において不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下でエステル化反応が行われたエステルであることが好ましい。

- 本明細書においては、上記項5～9の発明および上記脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルの製造方法および該混基ジエステルを含有する冷凍機
- 25

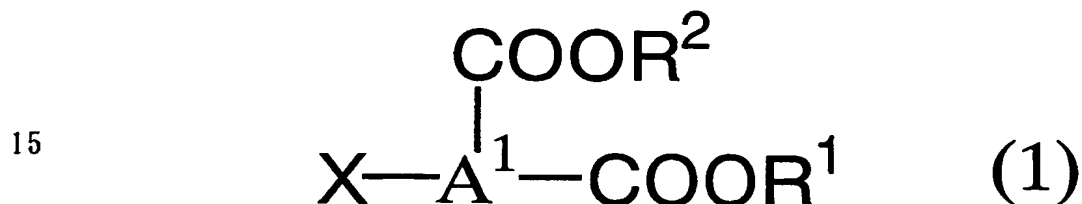
油に関連する発明を、「実施形態II」と呼ぶ。

以下、前記実施形態Iのエステル及びその製造法について説明し、次いで実施形態IIのエステル及びその製造法について説明する。更に、これら実施形態I及び実施形態IIによるエステルの精製方法、これらエステルを含有する冷凍機用潤滑油（以下、「冷凍機油」という）について説明する。

### 実施形態Iのエステル及びその製造法

#### 10 一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル

本発明に係る一般式(1)



20 [式中、A<sup>1</sup>はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子またはメチル基を表わす。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル（以下、「本エステル」ということがある。）は、所定のa)酸成分とb)アルコール成分とを常法に従って、好ましくは  
25 窒素等の不活性化ガス雰囲気下において、無触媒で、又は硫黄及びリンを含有し

ない触媒の存在下で加熱攪拌しながらエステル化することにより得られる。

エステル化に用いる成分a)である酸成分としては、一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物、若しくは一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸の炭素数1～4の低級アルキルジエステルである。

- 5      また、エステル化に用いる成分b)であるアルコール成分としては、過酸化価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールであり、式 $R^1-OH$ 若しくは $R^2-OH$  ( $R^1$ 及び $R^2$ は前記に同じ)で表されるものである。

特に、

- 10      1)酸成分として、一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物を用いる場合は、過酸化価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールが好ましく、
- 2)酸成分として一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸の炭素数1～4の低級アルキルジエステルを用いる場合は、過酸化価が1.0 meq/kg以下である
- 15      炭素数5～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールが好ましい。

- 本発明において $A^1$ としては、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。シクロヘキセン環の場合、その二重結合の位置は、エステル基に対していずれの位置であってもよく、特に限定されるものではない。又、 $X$ は、水素原子又はメ
- 20      チル基を表す。 $X$ がメチル基の場合、メチル基のシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環に対して置換する位置としては、特に限定されない。又、 $A^1$ で表されるシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環に結合した2つのエステル基についても、その置換位置は限定されない。

- 上記一般式(1)で表されるジエステルのなかでも、 $A^1$ がシクロヘキサン環
- 25      であり、 $X$ が水素原子のもの、 $A^1$ がシクロヘキセン環であり、 $X$ が水素原子で

あるもの、 $A^1$ がシクロヘキセン環でXがメチル基であるものが好ましい。更に、2つのエステル基の位置はシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環に対して1, 2-位、1, 3-位、1, 4-位のいずれでも良いが、一般式(1)で表されるエステルの加水分解安定性を考慮すると1, 2-位が好ましい。

- 5 特に、シクロヘキサ-1, 2-ジエステル、3-シクロヘキサ-1, 2-ジエステル、4-シクロヘキサ-1, 2-ジエステル等が推奨される。

本発明において $R^1$ 及び $R^2$ としては、同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。

- 10 炭素数3～18の分岐状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、2-メチルヘキシル基、2-メチルヘプチル基、イソヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチル基、イソオクチル基、イソノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、2, 6-ジメチル-4-ヘプチル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラデシル基、イソペンタデシル基、イソヘキサデシル基、イソヘプタデシル基、イソオクタデシル基等が例示される。

- 炭素数1～18の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基等が例示される。
- 20

- 炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基としては、2-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、2-オクテニル基、8-ノネニル基、2-デセニル基、2-ウンデセニル基、10-ウンデセニル基、11-ドデセニル基、12-トリデセニル基、2-テトラデセニル基、2-ペンタデ
- 25



セニル基、2-ヘキサデセニル基、15-ヘキサデセニル基、2-ヘプタデセニル基、2-オクタデセニル基、9-オクタデセニル基等が例示される。

炭素数3～10のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が例示される。

本発明で得られる一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルとしては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-デシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジメチル、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジエチル、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-オ

- クチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-デシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-プロピル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ブチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクチル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-デシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ドデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-トリデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-テトラデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンタデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキサデシル)、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-オクタデシル)、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、4-メ

- チル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-メチル-  
1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-メチル-1, 2-  
シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-メチル-1, 2-シクロ  
ヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ  
5   ンジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸ジ (n-ドデシル)、  
10   4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-トリデシル)、4-  
メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、4-  
メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-  
メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-  
メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、3-メチル-  
15   4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、3-メチル-4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、3-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
20   2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸ジ (n-デシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-  
25   ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2

- ージカルボン酸ジ (n-ドデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-  
ージカルボン酸ジ (n-トリデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸ジ (n-テトラデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセ  
5 ン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、3-メチル-4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、4-メチル-4-シク  
ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジメチル、4-メチル-4-シクロヘキセン  
-1, 2-ジカルボン酸ジエチル、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-  
10 ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸ジ (n-オクチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
15 カルボン酸ジ (n-ノニル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカ  
ルボン酸ジ (n-デシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
ボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカ  
ルボン酸ジ (n-ドデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカ  
ルボン酸ジ (n-トリデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
20 カルボン酸ジ (n-テトラデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-  
ージカルボン酸ジ (n-ペンタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキサデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカル  
ボン酸ジイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1,  
25 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジ

カルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソトリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソプロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソヘブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(イソオクタデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソプロピル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(イソブチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(シクロヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸

ジ (イソヘプチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソトリデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソペンタデシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソオクタデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソプロピル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソブチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソノニル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソトリデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソペンタデシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソオクタデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソプロピル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン

- 1, 2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (イソヘブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-  
1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘ  
5 キセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソノニル)、3-メチル-4-シクロヘキ  
セン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチ  
ル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘ  
ブチル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソデ  
シル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデ  
10シル、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソトリデ  
シル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソペン  
タデシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソ  
オクタデシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ  
(イソプロピル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ  
15 (イソブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ  
(sec-ブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ  
(シクロヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
ジ (イソヘブチル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
ジ (2-エチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
20 ボン酸ジ (イソノニル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
ン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン  
-1, 2-ジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘブチル)、4-メチル-  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソデシル)、4-メチル-4  
-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、4-メチル-  
25 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソトリデシル)、4-メチル

ー4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸ジ (イソペンタデシル)、4ーメチルー4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸ジ (イソオクタデシル) などが例示される。

上記一般式 (1) の脂環族ジカルボン酸ジエステルのうちでも、特に、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、炭素数3～11の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示し、A'がシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を示し、Xが水素原子であるものが好ましい。

好ましい脂環族ジカルボン酸ジエステルとしては、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nープロピル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーブチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーペンチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーヘキシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーヘプチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーオクチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーノニル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーデシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (nーウンデシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソブチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (secーブチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソヘプチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (2ーエチルヘキシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソノニル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5ートリメチルヘキシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6ージメチルー4ーヘプチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソデシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジ (イソウンデシル)、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸ジ (nープロピル)、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸ジ (nーブチル)、4ーシクロヘキセンー



1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソプロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (イソウンデシル) 等が挙げられる。

一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルは、エステル基の位置異性体が存在する場合がある。例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステルでは2つのエステル基がエカトリアル位、アキシシャル位のいずれに位置するかにより異性体となる。すなわち、2つのエステル基の一方がエカトリアル位、他方がアキシシャル位にある場合はシス体、2つのエステル基がともにエカトリアル位、若しくはアキシシャル位にある場合はトランス体である。冷凍機油の用途に対しては、いずれの異性体も使用が可能である。

脂環族ジカルボン酸ジエステルはエステル化の段階で、例えば、エステル化温度を210℃を越え230℃程度に設定した場合、トランス体が優先したエステ

ルが得やすい。又、エステル化温度を100～210℃程度に設定した場合、シス体が優先されたエステルが得やすい。

一方、シス体のエステルをトランス体に異性化することも可能である。異性化の方法としては、例えば、米国特許5231218号に準じて行うことが可能である。

### 実施形態 I のエステルの製造方法

前記項1の成分a)として一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸を用いるエステル化反応、及び、前記項1のa')成分として一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを用いるエステル交換反応においては、成分b)、b')である構成アルコール成分は共通であり、又、反応条件も同一である。従って、以下の説明においては、エステル化反応、エステル交換反応を一括してエステル化反応としてその条件を記載する。

#### 一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸

一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸として具体的には、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、メチル置換基を有するシクロヘキサンジカルボン酸、メチル置換基を有するシクロヘキセンジカルボン酸が例示され、更にそれらの無水物を用いてもよく、又、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。各々のカルボキシル基の置換位置は、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環上のいずれの位置であってもよく、特に限定されるものではない。又、シクロヘキセンジカルボン酸において二重結合の位置は、カルボキシル基に対していずれの位置であってもよく、特に限定されるものではない。

しかし、加水分解安定性に優れた一般式(1)で表されるジエステルを製造する観点からは、シクロヘキサン又はシクロヘキセン環の1位及び2位の炭素原子にそれぞれ一つのカルボキシル基を有するものが好ましく、またシクロヘキセン

環の場合は1, 2位の二つのカルボキシル基に対して、4位と5位との間に二重結合が存在するものが好ましい。

より具体的な一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸が例示され、それらの無水物も使用可能である。

なかでも好ましくは、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等が推奨される。

一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸及びその無水物は、好ましくは過酸化物価が1.0 meq/kg以下であることが推奨される。しかしながら、脂環族ジカルボン酸類は通常室温で固体状態であり本発明で用いる成分b)のアルコールと比べると過酸化物価の上昇は比較的少なく、後述する成分b)のアルコールの過酸化物価の上昇と比べると、冷凍機用潤滑油として本エステルを用いる際の性能への影響が少ない。

一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸及びその無水物は、いずれも公知であるか、又は公知の方法に従って製造できる。

25 一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル

前記一般式（３）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルにおいて、 $R^3$ 及び $R^4$ としては、同一又は異なって、炭素数３～４の分岐状のアルキル基又は炭素数１～４の直鎖状のアルキル基を表す。

- 一般式（３）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルとして具体的には、
- 5 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（*n*-プロピル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（*n*-ブチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル等が例示される。
  - 10 一般式（３）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルは、本発明に係る脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法に準じて調製することができるが、原料となる炭素数１～４の低級アルコールについても、過酸化物価が1.0 meq/kg以下であることが好ましい。更に、一般式（３）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルも、好ましくは過酸化物価が1.0 meq/kg以下であることが推奨される。
  - 15 上記一般式（３）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルも公知であるか、又は公知方法に従って容易に製造することができる。

#### 成分b) (脂肪族一価アルコール)

- エステル化に用いる成分b)の炭素数１～１８の脂肪族一価アルコール又は炭素
- 20 数３～１０の脂環族一価アルコールとしては、より具体的には、炭素数３～１８、好ましくは炭素数３～１１の分岐状のアルキル基、炭素数１～１８、好ましくは炭素数３～１１の直鎖状のアルキル基、炭素数２～１８の直鎖状のアルケニル基又は炭素数３～１０のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなる一価アルコールであり、かつ、その過酸化物価が1.0 meq/kg以下であり、好ましくは過酸化
  - 25 物価が0.5 meq/kg以下であるものが推奨される。

又、エステル交換反応において、成分b)のアルコールとしては、好ましくは炭素数5～18の脂肪族一価アルコール（特に、炭素数5～18の分岐状のアルキル基又は炭素数5～18の直鎖状のアルキル基と一つの水酸基とからなる一価アルコール）が推奨され、より好ましくは、炭素数5～11の脂肪族一価アルコール（特に、炭素数5～11の分岐状のアルキル基、炭素数5～11の直鎖状のアルキル基と一つの水酸基とからなる一価アルコール）が例示される。

上記エステル化反応に使用する成分b)のアルコール及び上記エステル交換反応に使用するb')のアルコールは、同時に、カルボニル価が15以下のものが好ましく、より好ましくは5以下、特に1以下であるものが推奨される。

10 過酸化物価が1.0 meq/kg以下であり、且つカルボニル価が5以下のアルコールを用いて目的とする一般式(1)で表されるエステルを調製した場合、得られたエステルは冷凍機油として優れた性能バランスを示し、過酸化物価が1.0 meq/kg以下であり、且つカルボニル価が1以下のアルコールを用いて調製したエステルは冷凍機油として非常に優れた性能バランスを示す。

15 本発明において過酸化物価とは、基準油脂分析試験法（日本油脂学会）2.5.2-1996に記載されており、規定の方法に基づき、試料にヨウ化カリウムを加えた場合に遊離されるヨウ素を試料1 kgに対するミリ当量数で表したものをいう。

又、カルボニル価とは、基準油脂分析試験法（日本油脂学会）2.5.4-1996に記載されているが、規定の方法に基づき、試料に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させた場合の440 nmの吸光度を試料1 gあたりに換算したものをいう。

過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを用いた場合は、得られる脂環族ジカルボン酸ジエステルの色相、過酸化物価などの性状に悪影響を及ぼし、更に電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性などの性能に問題が生じる。

過酸化物価が1.0 meq/kg以下のアルコールを得る方法としては、過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを蒸留によって精製する方法、或いは還元剤処理により過酸化物価を低減する方法などが挙げられる。

- 5 一般に、蒸留直後のアルコールでは、過酸化物価が1.0 meq/kg以下のものも存在するが、その保存状態によっては長期保存中（例えば6ヶ月以上）に酸化されて過酸化物価が1.0 meq/kgを越える場合が発生する。従って、エステル化の前に過酸化物価を確認する必要がある。

- 10 蒸留による精製方法としては、過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを、50～300℃でアルカリ化合物の存在下にて減圧蒸留を行う方法が挙げられる。アルカリ化合物としては、NaOH、KOH、LiOHなどが例示され、使用量としては、アルコールに対して0.001～0.5重量%が推奨される。

- 15 還元による精製方法としては、過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを、30～150℃で還元剤の存在下にて30分～5時間、好ましくは1～2時間攪拌する方法が挙げられる。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化アルミニウムリチウムなどが例示され、使用量としては、アルコールに対して30～10000 ppmが推奨される。

更に、カルボニル価が15以下、好ましくは5以下、より好ましくは1以下のアルコールを用いて得られた脂環族ジカルボン酸ジエステル類は、エステルの色相が良好で、過酸化物価が低減されたものとなる。

- 20 又、カルボニル価が15を越えるアルコールの場合も、前記の過酸化物価の低減方法と同様の方法である蒸留による精製方法又は還元による精製方法にてカルボニル価を15以下とすることができる。

- 25 エステル化に用いる成分b)の脂肪族一価アルコールとして具体的には炭素数3～18の分岐状アルコール、炭素数1～18の直鎖状アルコールが挙げられ、脂環族一価アルコールとしては炭素数3～10のシクロアルコールが挙げられる。

- 特に、1)酸成分として、一般式(2)で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物を用いる場合は、過酸化値が1.0 meq/kg以下である炭素数1~18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3~10の脂環族一価アルコールを用い、
- 2)酸成分として一般式(3)で表される脂環族ジカルボン酸の炭素数1~4の低級アルキルジエステルを用いる場合は、過酸化値が1.0 meq/kg以下である炭素数5~18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3~10の脂環族一価アルコールを用いることが好ましい。

- より具体的な脂肪族一価の分岐状アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソドデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソペンタデカノール、イソヘキサデカノール、イソヘプタデカノール、イソオクタデカノール等が例示される。

- より具体的な脂肪族一価の直鎖状アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、n-ヘプタデカノール、n-オクタデカノール、2-ヘキセノール、5-ヘキセノール、2-ヘプテノール、6-ヘプテノール、2-オクテノール、8-ノネノール、2-デセノール、2-ウンデセノール、10-ウンデセノール、11-ドデセノール、12-トリデセノール、2-テトラデセノール、2-ペンタデセノール、2-ヘキサデセノール、15-ヘキサデセノール、2-ヘプタデセノール、2-オクタデセノール、9-

オクタデセノール等が例示される。

より具体的な脂環族一価のシクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が例示される。

上記アルコールの中でも、より良好な熱安定性を得るためには炭素数 1 ~ 18  
5 の飽和アルコールを用いるのが好ましく、また、より良好な冷媒相溶性を得るためには炭素数 1 ~ 11 のアルコール成分を用いるのが好ましい。

アルコール成分としては、上記アルコールを単独でエステル化反応に供することが可能であり、又、2 種以上のアルコールを混合して用いることも可能である。

尚、2 種以上のアルコールを混合してエステル化反応に用いた場合、得られる  
10 一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルは、 $R^1$  及び  $R^2$  が異なる混基ジエステルとなるが、このような混基ジエステルも好適に用いられる。

エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば、a) 成分である一般式 (2) で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物又は一般式 (3) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルのカルボン酸基 1 当量に対して 1 ~ 1.5 当  
15 量、好ましくは 1.05 当量 ~ 1.2 当量程度用いられる。

又、エステル化反応に用いる酸成分、アルコール成分ともに不純物として硫黄元素もリン元素も含有しないものが好ましい。

### 触媒

本発明ではエステル化反応の際、無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触  
20 媒の存在下で行うが、特に硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で行うことが推奨される。

ここで硫黄及びリンを含有しない触媒とは、その触媒の構成元素中に硫黄元素もリン元素も含有しない触媒のことであり、具体的には、硫黄元素及びリン元素を含有しないルイス酸類又はアルカリ金属類等が例示される。より具体的には、  
25 ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体、鉛誘導体、



亜鉛誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示され、これらの1種又は2種以上を併用することが可能である。これらの触媒は、不純物としても硫黄元素もリン元素も含有しないものが好ましい。

- 5     その中でも、テトラ(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>アルキル)チタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3～12の脂肪酸スズ塩、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。その使用量は、例えば、エステル合成原料である酸成分(上記a)成分)およびアルコール成分(上記b)成分)の総重量に対して0.05重量%～1重量%程度用いられる。

#### 反応条件

エステル化温度としては、100℃～230℃が例示され、通常、3時間～30時間で反応は完結する。

- 15    エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

- 20    エステル化反応は、常圧下又は減圧下(例えば133～66500Pa)にて行うことが可能である。しかしながら、エステル化反応速度の促進の面で常圧下での反応及び減圧下での反応を組み合わせることが好ましく、特に、エステル化反応をエステル化反応速度が低下するエステル化反応後半時(例えば反応混合物の全酸価が10mgKOH/g程度以下となる時点)に、減圧下としてエステル化反応を行うことが推奨される。

- 25    又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒(水同伴剤)の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素

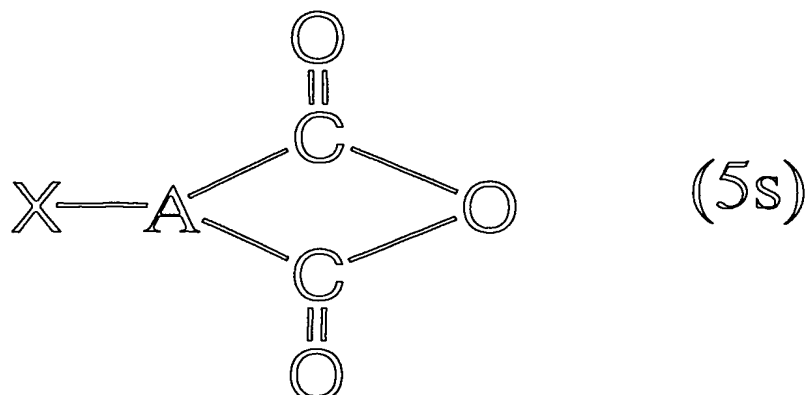
ガスなどの不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

- 本発明に係る冷凍機用潤滑油に用いる脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法において、エステルを構成する炭素数 1 ～ 18 の脂肪族一価アルコール又は炭素数 3 ～ 10 の脂環族一価アルコールの物性の好ましい組み合わせとしては、
- 1) 過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下の脂肪族一価アルコール、
  - 2) 過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 15 以下の脂肪族一価アルコール、
  - 3) 過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 5 以下の脂肪族一価アルコール、
  - 4) 過酸化物価が 0.5 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 5 以下の脂肪族一価アルコール、
  - 5) 過酸化物価が 0.5 meq/kg 以下であり、カルボニル価が 1 以下の脂肪族一価アルコール、
- が例示できる。

### 実施形態IIのエステル及びその製造法

#### 20 冷凍機油用の脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル

本発明は、(a) 一般式 (5 s)



5

10 [式中、A及びXは前記に同じである。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と下記「アルコール成分1」とを反応させ一般式(5)

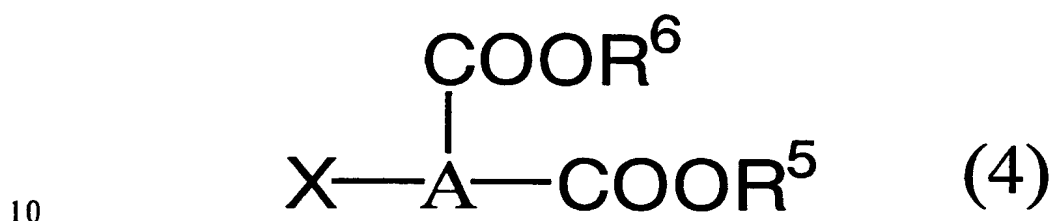
15



20 [式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>は、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。-COOR<sup>5</sup>及び-COOHは、Aで表されるシクロヘキサン、シクロヘキセン又はベンゼン環の2

25 つの隣接した炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを調製する工程  
 (「工程 (a)」又は第一段階)、次いで、(b)「アルコール成分 2」と、一  
 般式 (5) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルとをエス  
 テル化する工程 (「工程 (b)」又は第二段階) を包含する 2 段階のエステル化  
 5 方法により、前記一般式 (4)



[式中、A 及び X は、前記に同じである。R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、互いに異なって、炭  
 素数 3 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状のアルキル基、炭  
 15 素数 2 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル  
 基を表す。基 -COOR<sup>5</sup> 及び基 -COOR<sup>6</sup> は、A で表されるシクロヘキサン、  
 シクロヘキセン又はベンゼン環の 2 つの隣接した炭素原子に結合している。]  
 で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを得、この混基ジ  
 エステルを冷凍機油として使用するものである。

20 「アルコール成分 1」=炭素数 1 ～ 5 の一価アルコール(P) 及び必要に応じて炭素  
 数 6 ～ 18 の一価アルコール(Q) (ここで、(P) : (Q) = 0. 1 : 99. 9 ～ 100  
 : 0 (モル比) である)

「アルコール成分 2」=炭素数 6 ～ 18 の一価アルコール(T) 及び必要に応じて炭  
 素数 1 ～ 5 の一価アルコール(S) (ここで、(S) : (T) = 0 : 100 ～ 99. 9 : 0.  
 25 1 (モル比) である)。

上記「アルコール成分 1」の構成成分である炭素数 1～5 の一価アルコール (P) は、より具体的には、炭素数 3～5 の分岐状のアルキル基、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基、炭素数 2～5 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 3～5 のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールであり、炭素数 6～1  
5 8 の一価アルコール (Q) は、炭素数 6～1 8 の分岐状のアルキル基、炭素数 6～1 8 の直鎖状のアルキル基、炭素数 6～1 8 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 6～1 0 のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールである。

アルコール成分 1 は、炭素数 1～5 の一価アルコール (P) から選ばれた 1 種のアルコールであるのが好ましい。

10 また、上記「アルコール成分 2」の構成成分である炭素数 1～5 の一価アルコール (S) は、より具体的には、炭素数 3～5 の分岐状のアルキル基、炭素数 1～5 の直鎖状のアルキル基、炭素数 2～5 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 3～5 のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールであり、炭素数 6  
～1 8 の一価アルコール (T) は、炭素数 6～1 8 の分岐状のアルキル基、炭素数 6  
15 ～1 8 の直鎖状のアルキル基、炭素数 6～1 8 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 6～1 0 のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールである。

アルコール成分 2 は、炭素数 6～1 8 の一価アルコール (T) から選ばれた 1 種のアルコールであるのが好ましい。

更に、本発明の一般式 (4) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混  
20 基ジエステルにおいては、 $R^5$  及び  $R^6$  は互いに異なっている。

例えば、アルコール成分 1 として、炭素数 1～5 の一価アルコール (P) から選ばれた 1 種のアルコール ( $R^5OH$ ) を用い、アルコール成分 2 として、炭素数 6  
～1 8 の一価アルコール (T) から選ばれた 1 種のアルコール ( $R^6OH$ ) を用いる場合は、得られる本発明の一般式 (4) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカル  
25 ルボン酸混基ジエステルにおいて、 $R^5$  は、炭素数 1～5 の一価アルコール (S)

から水酸基を除いて得られる基、即ち、炭素数 3 ～ 5 の分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状のアルキル基、炭素数 2 ～ 5 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 3 ～ 5 のシクロアルキル基であり、 $R^6$ は、炭素数 6 ～ 18 の一価アルコール(T)から水酸基を除いて得られる基、即ち、炭素数 6 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 の直鎖状のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 6 ～ 10 のシクロアルキル基である。

本発明において、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を示す。Xは水素原子又はメチル基を示す。又、 $R^5$ 及び $R^6$ は互いに異なって、炭素数 3 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を表す。

また、基- $COOR^5$ は、Aで示されるシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環上の、基- $COOR^6$ の置換位置に隣接した位置に存在している。

更に、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環において、基- $COOR^5$ が 1 位に位置している場合、基- $COOR^6$ は 2 位に位置し、基- $COOR^5$ が 2 位に位置している場合、基- $COOR^6$ は 1 位に位置する。

具体的な一般式(4)で表される脂環族ジカルボン酸混基ジエステルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(メチル)(n-ノニル)、

- 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-ドデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソドデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-トリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソトリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-テトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソテトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-ペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-ヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-ヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (メチル) (イソオクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (エチル) (n-ノニル)

- ル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(イソノニル)、1,2-  
シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)、  
1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(n-デシル)、1,2-シク  
ロヘキサンジカルボン酸(エチル)(イソデシル)、1,2-シクロヘキサンジ  
5 カルボン酸(エチル)(n-ウンデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン  
酸(エチル)(イソウンデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチ  
ル)(n-ドデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(イソ  
ドデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(n-トリデシ  
ル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(イソトリデシル)、1,  
10 2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(n-テトラデシル)、1,2-シ  
クロヘキサンジカルボン酸(エチル)(イソテトラデシル)、1,2-シクロヘ  
キサンジカルボン酸(エチル)(n-ペンタデシル)、1,2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸(エチル)(イソペンタデシル)、1,2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸(エチル)(n-ヘキサデシル)、1,2-シクロヘキサ  
15 (エチル)(イソヘキサデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチ  
ル)(n-ヘプタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)  
(イソヘプタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(n-  
オクタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(エチル)(イソオクタ  
デシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(シクロヘキ  
20 シル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(n-ヘプチ  
ル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソヘプチル)、  
1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(n-オクチル)、1,  
2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(2-エチルヘキシル)、1,  
2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソオクチル)、1,2-  
25 シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(2-オクチル)、1,2-シク



- ロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサ  
サンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソノニル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シ  
クロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-デシル)、1, 2-シクロヘ  
5 キサンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ドデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソドデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
10 (n-プロピル) (n-トリデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソトリデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-テトラデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソテトラデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
15 (n-プロピル) (イソペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
20 (n-プロピル) (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (n-プロピル) (イソオクタデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (イソプロピル) (シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (イソ  
25 プロピル) (イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (イソ  
プロピル) (n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (イソプロピ

- ル) (2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロ  
ピル) (イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピ  
ル) (2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル)  
(n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソ  
5 ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (3, 5, 5  
-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピ  
ル) (n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル)  
(イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-  
ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソウ  
10 ンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-ドデ  
シル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソドデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-トリデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソトリデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-テトラデシ  
15 ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソテトラデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-ペンタデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソペンタデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-ヘキサデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソヘキサデシ  
20 ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-ヘプタデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソヘプタデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (n-オクタデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (イソプロピル) (イソオクタデシ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル) (シクロヘキシル)、  
25 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル) (n-ヘプチル)、1, 2

- ーシクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソヘプチル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－オクチル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（2－エチルヘキシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソオクチル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（2－オクチル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－ノニル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソノニル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（3，5，5－トリメチルヘキシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－デシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－ウンデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソウンデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－ドデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソドデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－トリデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソトリデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－テトラデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソテトラデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－ペンタデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソペンタデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－ヘキサデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソヘキサデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－ヘプタデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソヘプタデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（*n*－オクタデシル）、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸（*n*－ブチル）（イソオクタデシル）、1，2－シクロヘキサンジ

- カルボン酸（イソブチル）（シクロヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカル  
ボン酸（イソブチル）（n-ヘプチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
（イソブチル）（イソヘプチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソ  
5   ブチル）（n-オクチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチ  
ル）（2-エチルヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチ  
ル）（イソオクチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）  
（2-オクチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（n-  
ノニル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（イソノニル）、  
1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（3, 5, 5-トリメチル  
10   ヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（n-デシ  
ル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（イソデシル）、1,  
2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（n-ウンデシル）、1, 2-  
シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（イソウンデシル）、1, 2-シク  
ロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（n-ドデシル）、1, 2-シクロヘキ  
15   サンジカルボン酸（イソブチル）（イソドデシル）、1, 2-シクロヘキサンジ  
カルボン酸（イソブチル）（n-トリデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカル  
ボン酸（イソブチル）（イソトリデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン  
酸（イソブチル）（n-テトラデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
（イソブチル）（イソテトラデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
20   （イソブチル）（n-ペンタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
（イソブチル）（イソペンタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
（イソブチル）（n-ヘキサデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
（イソブチル）（イソヘキサデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
（イソブチル）（n-ヘプタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
25   （イソブチル）（イソヘプタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸

- (イソブチル) (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
(イソブチル) (イソオクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
(sec-ブチル) (シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (s  
ec-ブチル) (n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブ  
5 チル) (イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル)  
(n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (2-  
エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソ  
オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (2-オクチ  
ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ノニル)、1,  
10 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソノニル)、1, 2-シク  
ロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、  
1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-デシル)、1, 2-  
シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソデシル)、1, 2-シクロヘ  
キサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
15 ンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ドデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソドデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-トリデシル)、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸 (s  
ec-ブチル) (イソトリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-  
20 ブチル) (n-テトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブ  
チル) (イソテトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチ  
ル) (n-ペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチ  
ル) (イソペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチ  
ル) (n-ヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチ  
25 ル) (イソヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチ

- ル) (n-ヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-オクタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-ドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-トリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-テトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (メチル) (イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1,

- 2-ジカルボン酸（メチル）（n-ヘキサデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（メチル）（イソヘキサデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（メチル）（n-ヘプタデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（メチル）（イソヘプタデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
5 2-ジカルボン酸（メチル）（n-オクタデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（メチル）（イソオクタデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（エチル）（シクロヘキシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸（エチル）（n-ヘプチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸（エチル）（イソヘプチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
10 ボン酸（エチル）（n-オクチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン  
酸（エチル）（2-エチルヘキシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン  
酸（エチル）（イソオクチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
（エチル）（2-オクチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エ  
チル）（n-ノニル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）  
15 （イソノニル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）（3,  
5-トリメチルヘキシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
（エチル）（n-デシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチ  
ル）（イソデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）  
（n-ウンデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）  
20 （イソウンデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）  
（n-ドデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）（イ  
ソドデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）（n-トリ  
デシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）（イソトリ  
デシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）（n-テトラ  
25 デシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（エチル）（イソテトラ

- デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(n-ペンタ  
デシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(イソペンタデ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(n-ヘキサデ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(イソヘキサデ  
5 シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(n-ヘプタデ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(イソヘプタデ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(n-オクタデ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(エチル)(イソオクタデ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(シクロ  
10 ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(n-  
ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)  
(イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピ  
ル)(n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロ  
ピル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
15 (n-プロピル)(イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン  
酸(n-プロピル)(2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
ン酸(n-プロピル)(n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
ン酸(n-プロピル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
ン酸(n-プロピル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセ  
20 ン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(n-デシル)、4-シクロヘキセ  
ン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(イソデシル)、4-シクロヘキセ  
ン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(n-ウンデシル)、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(イソウンデシル)、4-シク  
ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(n-ドデシル)、4-シ  
25 クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル)(イソドデシル)、4-



シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (n-トリデシル)、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (イソトリデシ  
ル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (n-テト  
ラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (イ  
5 ソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピ  
ル) (n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-  
プロピル) (イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-プロピル) (n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
ボン酸 (n-プロピル) (イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-  
10 ジカルボン酸 (n-プロピル) (n-ヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン  
-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (n-オクタデシル)、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル) (イソオクタデシル)、4-シ  
クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (シクロヘキシル)、4  
15 -シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (n-ヘプチル)、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソヘプチル)、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (n-オクチル)、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (2-エチルヘキ  
シル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソオ  
20 クチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (2-  
オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (n  
-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イ  
ソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (3,  
5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
25 (イソプロピル) (n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸

- (イソプロピル) (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-ドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-トリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-テトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-ヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(イソプロピル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-

- 1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸 (n-ブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シク  
ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-デシル)、4-シクロ  
5 ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソデシル)、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-ウンデシル)、4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソウンデシル)、4-シク  
ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-ドデシル)、4-シク  
ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソドデシル)、4-シク  
10 ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-トリデシル)、4-シ  
クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソトリデシル)、4-  
シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-テトラデシル)、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソテトラデシ  
ル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n-ペンタ  
15 デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソペ  
ンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (n  
-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル)  
(イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチ  
ル) (n-ヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-  
20 ブチル) (イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル) (n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
ン酸 (n-ブチル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカ  
ルボン酸 (イソブチル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸 (イソブチル) (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
25 カルボン酸 (イソブチル) (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ

- カルボン酸（イソブチル）（*n*-オクチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソオクチル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-オクチル）、4-シクロヘキセン-1,  
5 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-ノニル）、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸（イソブチル）（イソノニル）、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸（イソブチル）（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-デシル）、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソデシル）、4-シクロヘキ  
10 セン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-ウンデシル）、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソウンデシル）、4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-ドデシル）、4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソドデシル）、4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-トリデシル）、4-シク  
15 ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソトリデシル）、4-シ  
クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-テトラデシル）、4-  
シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソテトラデシル）、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-ペンタデシ  
ル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソペンタ  
20 デシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（*n*-ヘ  
キサデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イ  
ソヘキサデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）  
（*n*-ヘプタデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチ  
ル）（イソヘプタデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソ  
25 ブチル）（*n*-オクタデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸

- (イソブチル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ヘブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソヘブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-トリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-テトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル) (イソヘ

キサデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(n-ヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソオクタデシル)が例示される。

好ましくは、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(シクロヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソオクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(2-オクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソウンデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソドデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソトリデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソテトラデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソペンタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソヘキサデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソヘプタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-プロピル)(イソオクタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(シクロヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(イソヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(イソオクチル)、1,2-シクロヘキ

- サンジカルボン酸（イソプロピル）（2-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソノニル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソウンデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソドデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソトリデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソテトラデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソペンタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソヘキサデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソヘプタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソプロピル）（イソオクタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（シクロヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソヘプチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（2-エチルヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソオクチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（2-オクチル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソノニル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソウンデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソドデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソトリデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソテトラデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソペンタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソヘキサデシ

- ル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-ブチル)(イソヘプタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(n-ブチル)(イソオクタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(シクロヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソオクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(2-オクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソウンデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソドデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソトリデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソテトラデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソペンタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソヘキサデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソヘプタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(イソオクタデシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(シクロヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(イソヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(イソオクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(2-オクチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(イソノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル)



(イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソドデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソトリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソテトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(sec-ブチル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘ

- キセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソオクチル)、
- 5 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-
- 15 ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプロピル) (イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (3, 5, 5-トリメチル
- 20 ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル) (イソ
- 25

- デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-ブチル)(イソウン  
デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-ブチル)(イソ  
ドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-ブチル)(イソ  
トリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-ブチル)(イ  
5 ソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-ブチル)  
(イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-ブチ  
ル)(イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-  
ブチル)(イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸  
(n-ブチル)(イソオクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
10 ン酸(イソブチル)(シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
ボン酸(イソブチル)(イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
ボン酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸(イソブチル)(イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸(イソブチル)(2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-  
15 ジカルボン酸(イソブチル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
カルボン酸(イソブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソデシル)、4-シクロヘキ  
セン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソウンデシル)、4-シクロヘ  
キセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソドデシル)、4-シクロヘ  
20 キセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソトリデシル)、4-シクロ  
ヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソテトラデシル)、4-シ  
クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソペンタデシル)、4-  
シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソヘキサデシル)、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソヘプタデシ  
25 ル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソオクタ

デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)

5 (イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソドデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソトリデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソテトラデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソペンタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル)(イソオクタデシル)が推奨される。

10  
15

又、具体的な一般式(4)で表される芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルとしては、フタル酸(メチル)(シクロヘキシル)、フタル酸(メチル)(n-ヘプチル、フタル酸(メチル)(イソヘプチル)、フタル酸(メチル)(n-オクチル)、フタル酸(メチル)(2-エチルヘキシル)、フタル酸(メチル)(イソオクチル)、フタル酸(メチル)(2-オクチル)、フタル酸(メチル)(n-ノニル)、フタル酸(メチル)(イソノニル)、フタル酸(メチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(メチル)(n-デシル)、フタル酸

20  
25 (メチル)(イソデシル)、フタル酸(メチル)(n-ウンデシル)、フタル酸

- (メチル) (イソウンデシル)、フタル酸 (メチル) (n-ドデシル)、フタル酸 (メチル) (イソドデシル)、フタル酸 (メチル) (n-トリデシル)、フタル酸 (メチル) (イソトリデシル)、フタル酸 (メチル) (n-テトラデシル)、フタル酸 (メチル) (イソテトラデシル)、フタル酸 (メチル) (n-ペンタデシル)、
- 5 シル)、フタル酸 (メチル) (イソペンタデシル)、フタル酸 (メチル) (n-ヘキサデシル)、フタル酸 (メチル) (イソヘキサデシル)、フタル酸 (メチル) (n-ヘプタデシル)、フタル酸 (メチル) (イソヘプタデシル)、フタル酸 (メチル) (n-オクタデシル)、フタル酸 (メチル) (イソオクタデシル)、
- 10 フタル酸 (エチル) (シクロヘキシル)、フタル酸 (エチル) (n-ヘプチル)、フタル酸 (エチル) (イソヘプチル)、フタル酸 (エチル) (n-オクチル)、フタル酸 (エチル) (2-エチルヘキシル)、フタル酸 (エチル) (イソオクチル)、フタル酸 (エチル) (2-オクチル)、フタル酸 (エチル) (n-ノニル)、フタル酸 (エチル) (イソノニル)、フタル酸 (エチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸 (エチル) (n-デシル、フタル酸 (エチル)
- 15 (イソデシル)、フタル酸 (エチル) (n-ウンデシル)、フタル酸 (エチル) (イソウンデシル)、フタル酸 (エチル) (n-ドデシル)、フタル酸 (エチル) (イソドデシル)、フタル酸 (エチル) (n-トリデシル)、フタル酸 (エチル) (イソトリデシル)、フタル酸 (エチル) (n-テトラデシル)、フタル酸 (エチル) (イソテトラデシル)、フタル酸 (エチル) (n-ペンタデシル)、
- 20 フタル酸 (エチル) (イソペンタデシル)、フタル酸 (エチル) (n-ヘキサデシル)、フタル酸 (エチル) (イソヘキサデシル、フタル酸 (エチル) (n-ヘプタデシル)、フタル酸 (エチル) (イソヘプタデシル)、フタル酸 (エチル) (n-オクタデシル)、フタル酸 (エチル) (イソオクタデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (シクロヘキシル)、フタル酸 (n-プロピル) (n-ヘプチル)
- 25 ル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソヘプチル)、フタル酸 (n-プロピル)

- (*n*-オクチル)、フタル酸(*n*-プロピル)(2-エチルヘキシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソオクチル)、フタル酸(*n*-プロピル)(2-オクチル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-ノニル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソノニル)、フタル酸(*n*-プロピル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、
- 5    フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-デシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-ウンデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソウンデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-ドデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソドデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-トリデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソトリデシル)、フタル酸(*n*-
- 10    プロピル)(*n*-テトラデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソテトラデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-ペンタデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソペンタデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-ヘキサデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソヘキサデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-ヘプタデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソヘプタデシル)、
- 15    フタル酸(*n*-プロピル)(*n*-オクタデシル)、フタル酸(*n*-プロピル)(イソオクタデシル)、フタル酸(イソプロピル)(シクロヘキシル)、フタル酸(イソプロピル)(*n*-ヘプチル)、フタル酸(イソプロピル)(イソヘプチル)、フタル酸(イソプロピル)(*n*-オクチル)、フタル酸(イソプロピル)(2-エチルヘキシル)、フタル酸(イソプロピル)(イソオクチル)、フタル酸(イ
- 20    ソプロピル)(2-オクチル)、フタル酸(イソプロピル)(*n*-ノニル)、フタル酸(イソプロピル)(イソノニル)、フタル酸(イソプロピル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(イソプロピル)(*n*-デシル)、フタル酸(イソプロピル)(イソデシル)、フタル酸(イソプロピル)(*n*-ウンデシル)、フタル酸(イソプロピル)(イソウンデシル)、フタル酸(イソプロピ
- 25    ル)(*n*-ドデシル)、フタル酸(イソプロピル)(イソドデシル)、フタル酸

- (イソプロピル) (n-トリデシル)、フタル酸(イソプロピル) (イソトリデシル)、フタル酸(イソプロピル) (n-テトラデシル)、フタル酸(イソプロピル) (イソテトラデシル)、フタル酸(イソプロピル) (n-ペンタデシル)、フタル酸(イソプロピル) (イソペンタデシル)、フタル酸(イソプロピル)
- 5 (n-ヘキサデシル)、フタル酸(イソプロピル) (イソヘキサデシル)、フタル酸(イソプロピル) (n-ヘプタデシル)、フタル酸(イソプロピル) (イソヘプタデシル)、フタル酸(イソプロピル) (n-オクタデシル)、フタル酸(イソプロピル) (イソオクタデシル)、フタル酸(n-ブチル) (シクロヘキシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ヘプチル)、フタル酸(n-ブチル)
- 10 (イソヘプチル)、フタル酸(n-ブチル) (n-オクチル)、フタル酸(n-ブチル) (2-エチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソオクチル)、フタル酸(n-ブチル) (2-オクチル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ノニル)、フタル酸(n-ブチル) (イソノニル)、フタル酸(n-ブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-デシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ウンデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソウンデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ドデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソドデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-トリデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソトリデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-テトラデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソテ
- 20 トラデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ペンタデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソペンタデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ヘキサデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソヘキサデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-ヘプタデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソヘプタデシル)、フタル酸(n-ブチル) (n-オクタデシル)、フタル酸(n-ブチル) (イソオクタデシ
- 25 ル)、フタル酸(イソブチル) (シクロヘキシル)、フタル酸(イソブチル)

(*n*-ヘプチル)、フタル酸(イソブチル)(イソヘプチル)、フタル酸(イソブチル)(*n*-オクチル)、フタル酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、  
フタル酸(イソブチル)(イソオクチル)、フタル酸(イソブチル)(2-オクチル)、  
フタル酸(イソブチル)(*n*-ノニル)、フタル酸(イソブチル)(イ  
5 ソノニル)、フタル酸(イソブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フ  
タル酸(イソブチル)(*n*-デシル)、フタル酸(イソブチル)(イソデシル)、  
フタル酸(イソブチル)(*n*-ウンデシル)、フタル酸(イソブチル)(イソウ  
ンデシル)、フタル酸(イソブチル)(*n*-ドデシル)、フタル酸(イソブチ  
ル)(イソドデシル)、フタル酸(イソブチル)(*n*-トリデシル)、フタル酸  
10 (イソブチル)(イソトリデシル)、フタル酸(イソブチル)(*n*-テトラデシ  
ル)、フタル酸(イソブチル)(イソテトラデシル)、フタル酸(イソブチル)  
(*n*-ペンタデシル)、フタル酸(イソブチル)(イソペンタデシル)、フタル  
酸(イソブチル)(*n*-ヘキサデシル)、フタル酸(イソブチル)(イソヘキサ  
デシル)、フタル酸(イソブチル)(*n*-ヘプタデシル)、フタル酸(イソブチ  
15 ル)(イソヘプタデシル)、フタル酸(イソブチル)(*n*-オクタデシル)、フ  
タル酸(イソブチル)(イソオクタデシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(シクロ  
ヘキシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(*n*-ヘプチル)、フタル酸(*sec*-ブチ  
ル)(イソヘプチル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(*n*-オクチル)、フタル酸  
(*sec*-ブチル)(2-エチルヘキシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(イソオク  
20 チル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(2-オクチル)、フタル酸(*sec*-ブチル)  
(*n*-ノニル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(イソノニル)、フタル酸(*sec*-ブ  
チル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(*n*-デ  
シル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(イソデシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)  
(*n*-ウンデシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(イソウンデシル)、フタル酸  
25 (*sec*-ブチル)(*n*-ドデシル)、フタル酸(*sec*-ブチル)(イソドデシル)、



フタル酸 (sec-ブチル) (n-トリデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (イソトリデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (n-テトラデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (イソテトラデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (n-ペンタデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (イソペンタデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (n-ヘキサデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (イソヘキサデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (n-ヘプタデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (イソヘプタデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (n-オクタデシル)、フタル酸 (sec-ブチル) (イソオクタデシル) が例示され、好ましくは、フタル酸 (n-プロピル) (シクロヘキシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソヘプチル)、フタル酸 (n-プロピル) (2-エチルヘキシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソオクチル)、フタル酸 (n-プロピル) (2-オクチル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソノニル)、フタル酸 (n-プロピル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソウンデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソドデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソトリデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソテトラデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソペンタデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソヘキサデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソヘプタデシル)、フタル酸 (n-プロピル) (イソオクタデシル)、フタル酸イソプロピル-シクロヘキシル、フタル酸 (イソプロピル) (イソヘプチル)、フタル酸 (イソプロピル) (2-エチルヘキシル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソオクチル)、フタル酸 (イソプロピル) (2-オクチル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソノニル)、フタル酸 (イソプロピル) (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソデシル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソウンデシル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソドデシル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソトリデシル)、フタル酸 (イソプロピル) (イソテト

- ラデシル)、フタル酸(イソプロピル)(イソペンタデシル)、フタル酸(イソ  
プロピル)(イソヘキサデシル)、フタル酸(イソプロピル)(イソヘプタデシ  
ル)、フタル酸(イソプロピル)(イソオクタデシル)、フタル酸(n-ブチ  
ル)(シクロヘキシル)、フタル酸(n-ブチル)(イソヘプチル)、フタル酸  
5 (n-ブチル)(2-エチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル)(イソオクチ  
ル)、フタル酸(n-ブチル)(2-オクチル)、フタル酸(n-ブチル)(イ  
ソノニル)、フタル酸(n-ブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フ  
タル酸(n-ブチル)(イソデシル)、フタル酸(n-ブチル)(イソウンデシ  
ル)、フタル酸(n-ブチル)(イソドデシル)、フタル酸(n-ブチル)(イ  
10 ソトリデシル)、フタル酸(n-ブチル)(イソテトラデシル)、フタル酸(n  
-ブチル)(イソペンタデシル)、フタル酸(n-ブチル)(イソヘキサデシ  
ル)、フタル酸(n-ブチル)(イソヘプタデシル)、フタル酸(n-ブチル)  
(イソオクタデシル)、フタル酸イソブチル-シクロヘキシル)、フタル酸(イ  
ソブチル)(イソヘプチル)、フタル酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、  
15 フタル酸(イソブチル)(イソオクチル)、フタル酸(イソブチル)(2-オク  
チル)、フタル酸(イソブチル)(イソノニル)、フタル酸(イソブチル)(3,  
5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(イソブチル)(イソデシル)、フタ  
ル酸(イソブチル)(イソウンデシル)、フタル酸(イソブチル)(イソドデシ  
ル)、フタル酸(イソブチル)(イソトリデシル)、フタル酸(イソブチル)  
20 (イソテトラデシル)、フタル酸(イソブチル)(イソペンタデシル)、フタル  
酸(イソブチル)(イソヘキサデシル)、フタル酸(イソブチル)(イソヘプタ  
デシル)、フタル酸(イソブチル)(イソオクタデシル)、フタル酸(sec-ブチ  
ル)(シクロヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソヘプチル)、フタル酸  
(sec-ブチル)(2-エチルヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソオク  
25 チル)、フタル酸(sec-ブチル)(2-オクチル)、フタル酸(sec-ブチル)

(イソノニル)、フタル酸(sec-ブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、  
フタル酸(sec-ブチル)(イソデシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソウン  
デシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソドデシル)、フタル酸(sec-ブチ  
ル)(イソトリデシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソテトラデシル)、フタ  
5 ル酸(sec-ブチル)(イソペンタデシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソヘ  
キサデシル)、フタル酸(sec-ブチル)(イソヘプタデシル)、フタル酸(sec  
-ブチル)(イソオクタデシル)が推奨される。

上記脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルのなかでも、Aがシク  
ロヘキサン環又はシクロヘキセン環である一般式(4)の脂環族隣接ジカルボン  
10 酸混基ジエステルは、高い加水分解安定性を有するので好ましい。かかる一般式  
(4)で表される脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルのうちでも、R<sup>5</sup>が炭  
素数1~5の直鎖状アルキル基又は炭素数3~5の分岐鎖状アルキル基であり、  
R<sup>6</sup>が、炭素数6~11の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるものが好ましい。  
特に、Aがシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環であり、Xが水素原子であり、  
15 R<sup>5</sup>が炭素数1~5の直鎖状アルキル基又は炭素数3~5の分岐鎖状アルキル基  
であり、R<sup>6</sup>が、炭素数6~11の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である一般式  
(4)で表される脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルが好ましい。また、A  
がシクロヘキセン環である場合、基-COOR<sup>5</sup>と基-COOR<sup>6</sup>とが1, 2-  
位に置換しており、2重結合が4位と5位との間にあることが好ましい。

20 なかでも、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(2-エチ  
ルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(イソノ  
ニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(3, 5, 5-  
トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)  
(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)  
25 (イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(3, 5,

- 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソプロピル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソプロピル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソプロピル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)が加水分解安定性、熱安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性、潤滑性の面でより好ましい。
- 10 尚、シクロヘキサン隣接ジカルボン酸混基ジエステルの製造は、本発明に係る芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルの芳香環の完全な水素化(核水素化)による方法によっても成し遂げられる。又、シクロヘキセン隣接ジカルボン酸混基ジエステルの製造は、芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルの芳香環の部分水素化による方法によっても成し遂げられる。
- 15 本発明に係る脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルにはエステル基の位置異性体が存在する。例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジエステルでは2つのエステル基がエカトリアル位、アキシシャル位のいずれに位置するかにより異性体となる。すなわち、2つのエステル基の一方がエカトリアル位、他方がアキシシャル位にある場合はシス体、2つのエステル基がともにエカトリアル位、若しくはアキシシャル位にある場合はトランス体である。冷凍機油に対しては、
- 20 いずれの異性体も使用が可能である。

脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルは後述する第2段階でのエステル化の際、例えば、エステル化温度を210℃を越え230℃程度に設定した場合、トランス体が優先したエステルが得られる傾向がある。又、エステル化温度を160~210℃程度に設定した場合、シス体が優先されたエステルが得られる傾向

25

がある。

一方、シス体のエステルをトランス体に異性化することも可能である。異性化の方法としては、例えば、米国特許 5 2 3 1 2 1 8 号に準じて行うことが可能である。

- 5 異性体の比率としては、トランス体／シス体＝0／100～80／20（ガスクロマトグラフィーによる面積％）であることが望ましく、更に、トランス体／シス体＝20／80～80／20（ガスクロマトグラフィーによる面積％）であることが、加水分解安定性、電気絶縁性、冷媒相溶性に優れる点で望ましい。なお、ガスクロマトグラフィーの測定条件は、実施例に記載の条件である。

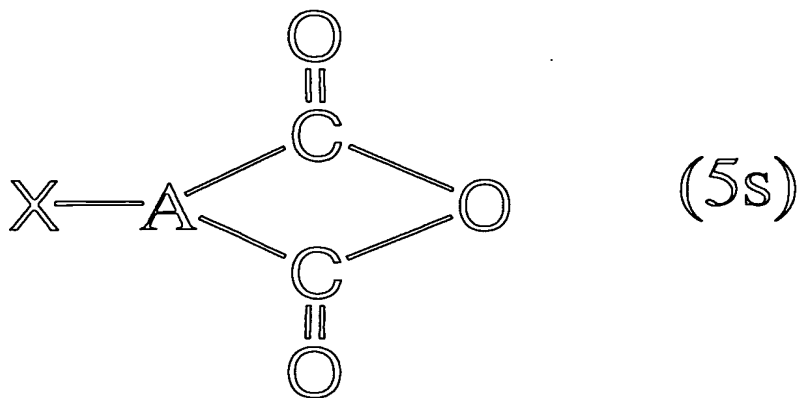
10

#### 実施形態IIのエステルの製造方法

##### 工程（a）：第1段エステル化反応

原料となる脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物（以下、「酸成分1」という。）としては、一般式（5s）

15



20

25 [式中、A及びXは、前記に同じである。]

で表されるものであり、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、メチル置換基を有する1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物及びメチル置換基を有するシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及びフタル酸無水物が挙げられる。

- 5 シクロヘキセンジカルボン酸において二重結合の位置は、酸無水物基 (-CO-O-CO-) に対していずれの位置であってもよく、特に限定されるものではないが、加水分解安定性の面では、1, 2位に酸無水物基 (-CO-O-CO-) を有し、4位と5位との間に二重結合が存在するものが好ましい。

- 具体的な脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及びフタル酸無水物が例示される。
- 15

エステル化においては上記脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物を単独で用いることが可能であり、又、2種以上の酸無水物を用いてエステル化することも可能である。

- 1段階目のエステル化反応を行うに際し、酸成分1の1モルに対して「アルコール成分1」を0.5～1.5モル、好ましくは0.8～1.2モル使用する。
- 20

- 「アルコール成分1」は単一アルコール若しくは混合アルコールであり、炭素数1～5の一価アルコール(P)と炭素数6～18の一価アルコール(Q)とのモル比が(P):(Q)=0.1:99.9～100:0(モル比)であり、好ましくは、炭素数1～5の一価アルコール(P)と炭素数6～18の一価アルコール(Q)とのモル比が
- 25 (P):(Q)=5:95～100:0(モル比)、特に(P):(Q)=40:60～100

: 0であることが推奨される。

又、第1段階のエステル化反応は、無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒が使用できるが、好ましくは無触媒でのエステル化反応が推奨される。

- 触媒を用いる場合の硫黄及びリンを含有しない触媒とは、その触媒の構成元素中に硫黄元素もリン元素も含有しない触媒のことであり、具体的には、硫黄元素及びリン元素を含有しないルイス酸類又はアルカリ金属類等が例示される。より具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体、鉛誘導体、亜鉛誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示され、これらの1種又は2種以上を併用することが可能である。これらの触媒は、不純物としても硫黄元素もリン元素も含有しないものが好ましい。

- その中でも、テトラ(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>アルキル)チタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3～12の脂肪酸スズ塩、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。その使用量は、例えば、エステル合成原料である酸成分1およびアルコール成分1の総重量に対して0.05重量%～1重量%程度用いられる。

第1段階のエステル化反応温度としては、110～150℃が例示され、通常、0.5時間～3時間行う。

- 第1段階のエステル化反応においては、理論的には酸無水物1モルと「アルコール成分1」の1モルが反応し、一般式(5)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを生成し得る。その過程で脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル等のジエステルが少量生成する。従って、現実には、第1段階のエステル化反応生成物としては、一般式(5)で表されるモノエステル以外にジエステルを含む場合がある。更に原料の酸無水物、ジカルボン酸及びア

ルコールが含まれている場合もある。本明細書では、これらの物質を含有する反応混合物を、「第一反応混合物」という。その組成についてはガスクロマトグラフィーなどにより解析が可能である。

- エステル化反応における反応圧力としては特に限定されず、常圧下又は減圧下  
5 (例えば 133～66500 Pa) にて行うことが可能である。しかしながら、一般式 (5) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを高い選択性をもって得る目的では、常圧下での反応が推奨される。

- 又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒 (水同伴剤) の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成  
10 すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素などの不活性ガス雰囲気下、又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

#### 工程 (b) : 第2段エステル化反応

- 第1段階で得られた一般式 (5) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン  
15 酸モノエステルを含む第一反応混合物と、「アルコール成分2」とをエステル化反応に供して、一般式 (4) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを含む反応混合物 (以下「第二反応混合物」という) を得る。

- この際、一般式 (5) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを単離した後、第2段階のエステル化反応を行うことも可能である。単離する  
20 方法としては従来公知の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸留、液-液抽出、カラムクロマトグラフィー等の方法により単離することが可能である。  
しかしながら、経済性等を考慮すると、一般式 (5) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを単離することなく、第1段階反応と第2段階反応を続けて行うことが好ましい。

- 25 具体的な一般式 (5) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエス



テルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノメチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ドデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソドデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-トリデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソトリデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-テトラデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソテトラデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ペンタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソペンタデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ヘキサデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソヘキサデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ(n-ヘプタデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソヘプタデシル、1, 2-シクロヘキサ

- ンジカルボン酸モノ（*n*-オクタデシル）、1, 2-シクロヘキサンジカルボン  
酸モノイソオクタデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノシクロヘキ  
シル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノメチル、4-シクロヘキ  
セン-1, 2-ジカルボン酸モノエチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル  
5 ボン酸モノ（*n*-プロピル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ  
イソプロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-ブチル）、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソブチル、4-シクロヘキセ  
ン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*sec*-ブチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-  
ジカルボン酸モノ（*n*-ヘプチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン  
10 酸モノイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-オ  
クチル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（2-エチルヘキシ  
ル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（2-オクチル）、4-  
シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソオクチル、4-シクロヘキセン  
-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-ノニル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ  
15 カルボン酸モノイソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ  
（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボ  
ン酸モノ（*n*-デシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソ  
デシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-ウンデシル）、  
4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソウンデシル、4-シクロヘ  
20 キセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-ドデシル）、4-シクロヘキセン-1,  
2-ジカルボン酸モノイソドデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン  
酸モノ（*n*-トリデシル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイ  
ソトリデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-テトラデ  
シル）、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソテトラデシル、4  
25 -シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ（*n*-ペンタデシル）、4-シク

ロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソペンタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ(n-ヘキサデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソヘキサデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ(n-ヘプタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソヘプタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ(n-オクタデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソオクタデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノシクロヘキシル、フタル酸モノメチル、フタル酸モノエチル、フタル酸モノ(n-プロピル)、フタル酸モノイソプロピル、フタル酸モノ(n-ブチル)、フタル酸モノイソブチル、フタル酸モノ(sec-ブチル)、フタル酸モノ(n-ヘプチル)、フタル酸モノイソヘプチル、フタル酸モノ(n-オクチル)、フタル酸モノ(2-エチルヘキシル)、フタル酸モノ(2-オクチル)、フタル酸モノイソオクチル、フタル酸モノ(n-ノニル)、フタル酸モノイソノニル、フタル酸モノ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸モノ(n-デシル)、フタル酸モノイソデシル、フタル酸モノ(n-ウンデシル)、フタル酸モノイソウンデシル、フタル酸モノ(n-ドデシル)、フタル酸モノイソドデシル、フタル酸モノ(n-トリデシル)、フタル酸モノイソトリデシル、フタル酸モノ(n-テトラデシル)、フタル酸モノイソテトラデシル、フタル酸モノ(n-ペンタデシル)、フタル酸モノイソペンタデシル、フタル酸モノ(n-ヘキサデシル)、フタル酸モノイソヘキサデシル、フタル酸モノ(n-ヘプタデシル)、フタル酸モノイソヘプタデシル、フタル酸モノ(n-オクタデシル)、フタル酸モノイソオクタデシル、フタル酸モノシクロヘキシル等が例示される。

尚、一般式(5)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルにおいて、エステル基と遊離カルボン酸基の位置は限定されず、例えば、エステル基が1位するとき、遊離カルボン酸基は2位に位置し、エステル基が2位するとき、

遊離カルボン酸基は1位に位置する。

また、一般式(5)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを含む第一反応混合物中には、例えば、イソブチルエステルを例にとると、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソブチルとともに1, 2-シクロヘキサ  
5   ンジカルボン酸ジイソブチル、イソブタノール、1, 2-シクロヘキサンジカル  
ボン酸無水物及び1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等が含まれる。

第2段階のエステル化反応を行うに際し、「アルコール成分2」を用いる。

「アルコール成分2」は、単一アルコール若しくは混合アルコールであり、炭素  
数1～5の一価アルコール(S)と炭素数6～18の一価アルコール(T)との比が  
10   (S):(T)=0:100～99.9:0.1(モル比)であり、好ましくは炭素数1  
～5の一価アルコール(S)と炭素数6～18の一価アルコール(T)との比が(S):  
(T)=0:100～95:5(モル比)であることが推奨され、更に好ましくは  
(S):(T)=0:100～40:60(モル比)である。

本発明で用いる炭素数1～5の一価アルコール(S)としては、メタノール、エタ  
15   ノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノー  
ル、sec-ブタノール、n-ペンタノール、イソペンタノール等の炭素数1～5の  
脂肪族一価アルコール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタ  
ノール等の炭素数3～5の脂環族一価アルコールが例示され、これらの1種又は  
2種以上のアルコールを混合して用いることも可能であるが、これらの中でも良  
20   好な潤滑性を得るには炭素数3～5の一価アルコールが好ましい。

本発明で用いる炭素数6～18の一価アルコール(T)としては、n-ヘキサノー  
ル、イソヘキサノール、n-ヘプタノール、2-メチルヘキサノール、イソヘプ  
タノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イ  
ソオクタノール、2-メチルヘプタノール、n-ノナノール、イソノナノール、  
25   3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、

n-デカノール、イソデカノール、n-ウンデカノール、イソウンデカノール、  
n-ドデカノール、イソドデカノール、n-トリデカノール、イソトリデカノール、  
n-テトラデカノール、イソテトラデカノール、n-ペンタデカノール、イ  
ソペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、イソヘキサデカノール、n-ヘプ  
5 タデカノール、イソヘプタデカノール、n-オクタデカノール、イソオクタデカ  
ノール、ヘキセノール、5-ヘキセノール、2-ヘプテノール、6-ヘプテノール、  
2-オクテノール、8-ノネノール、2-デセノール、2-ウンデセノール、  
10-ウンデセノール、11-ドデセノール、12-トリデセノール、2-テト  
ラデセノール、2-ペンタデセノール、2-ヘキサデセノール、15-ヘキサデ  
10 セノール、2-ヘプタデセノール、2-オクタデセノール、9-オクタデセノール  
等の炭素数6~18の脂肪族一価アルコール、シクロヘキサノール、メチルシ  
クロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等の炭素数6~10の脂環族一  
価アルコールが例示され、これらの1種又は2種以上のアルコールを混合して用  
いることも可能である。これらの中でも、良好な冷媒相溶性を得るには炭素数6  
15 ~11の飽和脂肪族一価アルコールが好ましく、更には炭素数6~11の分岐鎖  
状の飽和脂肪族一価アルコールが好ましい。

第2段階のエステル化反応に際し、「アルコール成分2」の使用量としては、  
一般式(5)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを含む  
第一反応混合物中の遊離カルボン酸基の量によって異なるため特に限定はできず、  
20 目的とする混基ジエステルが定量的に得られるアルコール量であれば差し支えな  
いが、例えば第一反応混合物中の一般式(5)で表されるモノエステル1モルに  
対して「アルコール成分2」を1~1.5モル使用可能である。第一反応混合物  
中のモノエステルの含有量は、第一反応混合物の全酸価を測定することによ  
り算出できる。

25 或いは、第1段階の反応と第2段階の反応を、第1段階で得られる一般式

(5) で表されるモノエステルを単離することなく、連続して行う場合、「酸成分 1」1 モルに対し、「アルコール成分 1」と「アルコール成分 2」との合計量が 2.0～2.5 モル、好ましくは 2.0～2.1 モルとなる量の「アルコール成分 2」を用いればよく、例えば、「アルコール成分 1」の使用量が 0.5～1.5 モルであった場合、「アルコール成分 2」の使用量は 0.5～1.0 モルが例示される。

なお、上記アルコール成分 2 は、反応温度の急激な低下により反応速度が低下することを避けるため、徐々に追加することが好ましい。

又、第 2 段階のエステル化反応温度としては、160℃～230℃が例示され、通常、2 時間～20 時間で反応は完結する。

エステル化に用いる上記アルコール成分 1 及びアルコール成分 2 は、その過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であるものが好ましく、更に好ましくは 0.5 meq/kg 以下であるものが推奨される。更に、これらのアルコールはカルボニル価が 15 以下のものが好ましく、より好ましくは 5 以下、更に好ましくは 1 以下であるものが推奨される。

特に、過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であり、且つカルボニル価が 5 以下のアルコールを用いてエステルを調製した場合、得られたエステルは冷凍機油として優れた性能を示し、過酸化物価が 1.0 meq/kg 以下であり、且つカルボニル価が 1 以下のアルコールを用いて調製したエステルは冷凍機油として非常に優れた性能を示す。

本発明において過酸化物価とは、基準油脂分析試験法（日本油脂学会）2.5.2-1996 に記載されているが、規定の方法に基づき、試料にヨウ化カリウムを加えた場合に遊離されるヨウ素を試料 1 kg に対するミリ当量数で表したものをいう。

又、カルボニル価とは、基準油脂分析試験法（日本油脂学会）2.5.4-1

996に記載されているが、規定の方法に基づき、試料に2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを作用させた場合の440nmの吸光度を試料1gあたりに換算したものをいう。

過酸化物価が1.0 meq/kg以下のアルコールを用いた場合は、得られる脂環族又は芳香族ジカルボン酸混基ジエステルの色相、全酸価、過酸化物価などの性状に悪影響が少なく、更には電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性などの性能に優れるようになる。

過酸化物価が1.0 meq/kg以下のアルコールを得る方法としては、過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを蒸留によって精製する方法、或いは還元によって過酸化物価を低減する方法などが挙げられる。

一般に、蒸留直後のアルコールでは、過酸化物価が1.0 meq/kg以下のものも存在するが、その保存状態によっては長期保存中（例えば6ヶ月以上）に酸化されて過酸化物価が1.0 meq/kgを越える場合が発生する。従って、エステル化の前に過酸化物価を確認することが望ましい。

蒸留による精製方法としては、過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを、50～300℃でアルカリ化合物の存在下にて減圧蒸留を行う方法が挙げられる。アルカリ化合物としては、NaOH、KOH、LiOHなどが例示され、使用量としては、アルコールに対して0.001～0.5重量%が推奨される。

還元による精製方法としては、過酸化物価が1.0 meq/kgを越えるアルコールを、30～150℃で還元剤の存在下にて30分～5時間、好ましくは1～2時間攪拌する方法が挙げられる。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化アルミニウムリチウムなどが例示され、使用量としては、アルコールに対して30～10000 ppmが推奨される。

更に、カルボニル価が15以下、好ましくは5以下、より好ましくは1以下のアルコールを用いて得られた脂環族ジカルボン酸ジエステル類は、エステルの色

相、過酸化物価に優れたものとなる。

又、カルボニル価が15を越えるアルコールの場合も、前記の過酸化物価の低減方法と同様の方法である蒸留、還元による精製方法にてカルボニル価を15以下とすることができる。

- 5 第2段階のエステル化反応は、無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で行うが、特に硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で行うことが推奨される。

- ここで硫黄及びリンを含有しない触媒とは、その触媒の構成元素中に硫黄元素もリン元素も含有しない触媒のことであり、具体的には、硫黄元素及びリン元素  
10 を含有しないルイス酸類又はアルカリ金属類等が例示される。より具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体、鉛誘導体、亜鉛誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示され、これらの1種又は2種以上を併用することが可能である。これらの触媒は、不純物として  
15 も硫黄元素もリン元素も含有しないものが好ましい。

- その中でも、テトラ(C3-C8)アルキルチタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1~4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3~12の脂肪酸スズ塩、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。その使用量  
20 は、例えば、第一反応混合物およびアルコール成分2の総重量に対して0.05重量%~1重量%程度用いられる。

エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

- 25 エステル化反応は、常圧下又は減圧下(例えば133~66500Pa)にて



- 行うことが可能である。しかしながら、エステル化反応速度の促進の面で常圧下での反応及び減圧下での反応を組み合わせることが好ましく、特に、エステル化反応をエステル化反応速度が低下するエステル化反応後半時（例えば反応混合物の全酸価が10 mgKOH/g程度以下となる時点）に、減圧下としてエステル化反応を行うことが推奨される。

又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒（水同伴剤）の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素などの不活性ガス雰囲気下、又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

- 10 本願発明に係る一般式（4）で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸混基ジエステルの製造において、第一段階のエステル化反応で用いるアルコール成分1〔(P)+(Q)〕及び二段階目のエステル化反応で用いるアルコール成分2〔(S)+(T)〕の合計のアルコール〔(P)+(Q)+(S)+(T)〕における炭素数1～5の一価アルコール〔(P)+(S)〕の割合が10モル%以上90モル%以下の場合は、反応時間の
- 15 短縮の面で、

1)炭素数1～5の一価アルコール〔(P)+(S)〕の割合が10モル%以上50モル%以下の場合は、炭素数1～5の一価アルコールすべてを(P)として第1段階エステル化反応で使用し、該アルコールの第2段階エステル化反応での使用量を0モル%とすること、及び

- 20 2)炭素数1～5の一価アルコール〔(P)+(S)〕の割合が50モル%を越え90モル%以下の場合は、炭素数1～5の一価アルコール(P)を、アルコール合計量〔(P)+(Q)+(S)+(T)〕に対して、50モル%の量で第1段階エステル化反応で使用し、残りの炭素数1～5の一価アルコールを(S)として第2段階エステル化反応で使用するこ
- 25 が推奨される。

本発明の製造方法により一般式（４）で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを製造する場合、その製造の際に一般式（６）で表されるエステルが２種類同時に副生するが、このようなエステル化合物が混在しても差し支えない。

5



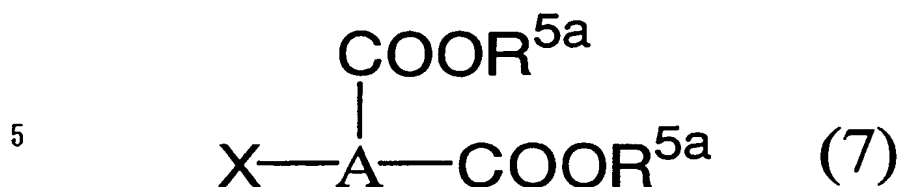
10

[式中、X、A及びR<sup>5</sup>は前記に同じであり、二つのR<sup>5</sup>は同一である。また、2つの-COOR<sup>5</sup>基は、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

例えば、アルコール成分1として炭素数1～5の一価アルコール（R<sup>5a</sup>OH）  
 15 H）を使用し、アルコール成分2として炭素数6～18の一価アルコール（R<sup>6a</sup>OH）を使用した場合や、アルコール成分1として、炭素数1～5の一価アルコール（R<sup>5a</sup>OH）（P）と炭素数6～18の一価アルコール（R<sup>6a</sup>OH）（Q）との比が（P）：（Q）＝0.1：99.9～100：0（モル比）である単一アルコール又は混合アルコールを用い、アルコール成分2として、アルコール成分1と構成  
 20 アルコールが同一であって、炭素数1～5の一価アルコール（R<sup>5a</sup>OH）（S）と炭素数6～18の一価アルコール（R<sup>6a</sup>OH）（T）との比が（S）：（T）＝0：100～99.9：0.1（モル比）である単一アルコール又は混合アルコールを用いた場合は、本発明の一般式（4a）で表される混基ジエステルに加えて、下記一般式（7）及び（8）で示されるエステルが副生するが、これらも本発明の一  
 25 般式（4a）で表される混基ジエステルと混合した状態で冷凍機油として使用する

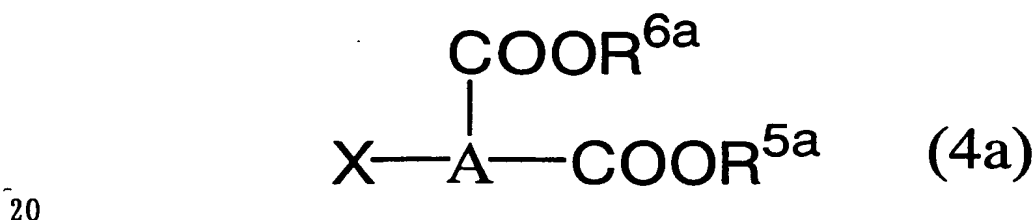
ることができる。

①一般式 (7)



[式中、A及びXは前記の通りであり、2つのR<sup>5a</sup>は同一であって、炭素数1～5の一価アルコールから水酸基を除いて得られる基、即ち、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～5のシクロアルキル基である。また、2つの-COOR<sup>5a</sup>基は、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジ（低級アルキル）エステル、  
②一般式 (4a)

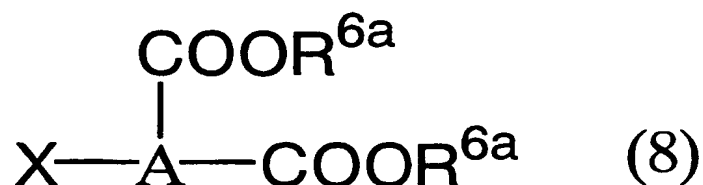


[式中、A及びXは前記の通りであり、R<sup>5a</sup>及びR<sup>6a</sup>は互いに異なっており、R<sup>5a</sup>は前記に同じであり、R<sup>6a</sup>は炭素数6～18の一価アルコールから水酸基を除いて得られる基、即ち、炭素数6～18の分岐状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭

素数 6 ～ 10 のシクロアルキル基である。また、基  $\text{—COOR}^{5a}$  及び基  $\text{—COOR}^{6a}$  は、A で示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する 2 つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、及び

5 ③一般式 (8)



10

[式中、A 及び X は前記の通りであり、2 つの  $\text{R}^{6a}$  は同一であって、炭素数 6 ～ 18 の一価アルコールから水酸基を除いて得られる基、即ち、炭素数 6 ～ 18 の分岐状のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 の直鎖状のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数 6 ～ 10 のシクロアルキル基である。また、2 つの  $\text{—COOR}^6$  基は、A で示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する 2 つの炭素原子に結合している。]

15

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジ (高級アルキル) エステル。

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下にて留去する。この際、一般式 (4) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルのみ

20

(例えば、一般式 (4a) で表されるエステル) を得る場合は、上記方法で得られたエステル混合物 (例えば、一般式 (7) で表されるエステル、一般式 (4a) で表されるエステル及び一般式 (8) で表されるエステルからなるエステル混合物) を蒸留により精製し、一般式 (6) で表されるエステル (例えば、一般式 (7) 及び (8) で表されるエステル) を除去しても差し支えない。この場合

25

は、エステル混合物を後述する方法により精製した後に、蒸留などの公知方法で

分離するのが好ましい。

しかしながら、本発明の好ましい側面においては、①上記一般式（７）で表されるエステル、②上記一般式（４ a）で表される混基ジエステル及び③上記一般式（８）で表されるエステルからなるエステル混合物が冷凍機油として有用であることが見出された。

よって、本発明は、

①上記一般式（７）で表されるエステル、

②上記一般式（４ a）で表される混基ジエステル及び

③上記一般式（８）で表されるエステル

からなるエステル混合物を含有する冷凍機用潤滑油（冷凍機油）を提供するものでもある。

上記エステル①、②及び③の混合割合は、アルコール成分１及びアルコール成分２の使用割合を変化させることにより広い範囲をもって変動し、また、工程（b）における反応温度、反応時間を変化させることによっても変動する。一般には、混基ジエステル②１００に対して、エステル①が５～３００程度、特に７～１００程度、エステル③が７～５００程度、特に１０～３５０程度存在するのが好ましい。ここでの比率は、エステル①、②及び③の混合物のガスクロマトグラムにおける面積比である。なお、この場合のガスクロマトグラフィーの測定条件は実施例に記載の条件である。

20

#### 本発明のエステルの精製

実施形態Ⅰにおいても、実施形態Ⅱにおいても、エステル化反応終了後、反応混合物から過剰の原料（特にアルコール）を減圧下（１３３～６６５００ Pa）または常圧下、１００～２３０℃にて留去する工程及び、得られる粗製のエステル

の中和、水洗工程を行う。

過剰の原料を留去する工程と、中和、水洗工程の順番は特に限定されないが、過剰の原料を留去する工程を行った後に中和、水洗工程を行うことが好ましい。

中和の方法は、種々の方法により行うことが出来るが、例えば、0.1～10重量%のアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩）を、エステル化反応後に過剰のアルコールを留去したエステル化反応物100重量部或いはエステル化反応に用いる酸成分及びアルコール成分の総重量100重量部に対し、2～20重量部加え、室温～90℃にて、10分～5時間、特に30分～2時間攪拌することにより行うのが好ましい。中和により未反応のカルボン酸が除去できると共に反応に用いた触媒及び触媒由来の有機金属化合物を分解することができる。

中和後の水洗は、水洗に使用した洗浄水の液性が中性となるまで行えばよく、その方法は限定されない。例えば、前記粗物 100 重量部に対し、総量で 10～15 1000 重量部の水を使用し、室温～90℃にて、水の液性が中性になるまで水洗を行う方法が挙げられる。

尚、中和の確認は、水洗後のエステル化反応物（粗製のエステル）の全酸価を測定することにより確認できる。例えば、エステル化反応物（粗製のエステル）の全酸価が0.05mgKOH/g以下、好ましくは0.02mgKOH/g程度となるまで中和する。

20 エステル化反応物（粗製のエステル）の全酸価が0.05mgKOH/gを越える場合は、全酸価が0.05mgKOH/g以下となるまで、再度、中和、水洗工程を行うことが好ましい。

次いで、液液抽出、減圧蒸留、吸着剤を用いた精製等の精製工程によりエステルを精製することができる。これら精製工程においては、硫黄元素もリン元素も混入しない処理方法を用いることが推奨される。

25 得られるエステルには製造方法により各種の不純物が混在している。そのよう

な不純物としては酸性化合物、金属化合物、ヘテロ原子含有化合物、含酸素有機化合物が挙げられる。酸性化合物は無機酸及び有機酸成分を示し、金属化合物は原料及び触媒に由来する金属全般を示す。ヘテロ原子含有化合物は、硫黄含有化合物、リン含有化合物などを示す。又、含酸素有機化合物は特に影響を及ぼすものとして、過酸化物、カルボニル化合物が挙げられる。これらの不純物は、加水分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の不良を招き、金属部分の腐食やスラッジの発生を引き起こす原因となる。そのため、エステル中の不純物を精製工程において十分に精製除去することが望ましい。

上記精製工程のなかでも、特に、減圧蒸留、吸着剤を用いた精製工程が好ましく、より好ましくは吸着剤を用いた精製工程が推奨される。

液-液抽出の方法としては、ヘキサン、トルエン、キシレン、メタノールなどの有機溶媒を用い従来公知の液-液抽出方法を用いて行うことができる。

減圧蒸留の方法としては、温度100～300℃において、減圧度13～13300Paにて行う方法が挙げられる。

より好ましい形態である吸着剤を用いて精製する方法につき、以下に詳述する。

具体的な吸着剤としては、天然若しくは合成の吸着剤が挙げられ、具体的には、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシア、珪藻土、ハイドロタルサイトのほか、非スルホン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトなどの合成吸着剤が例示される。使用量は、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、本発明にかかる一般式(E)で示される脂環族又は芳香族のジカルボン酸ジエステルの理論的生成量に対し、0.01～5重量%、好ましくは、0.05～5重量%が推奨される。

吸着剤を用いて精製を行うにあたり、例えば1種～4種の吸着剤を使用し、特に2～4種を組み合わせ使用することが効果的である。

本発明で用いる吸着剤の形状としては特に限定されず、粉末品、成形品が例示

され、中でも粉末品が好ましい。

本発明で用いる吸着剤の粉末品の粒子径としては、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ が例示され、好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が推奨される。

- 2種以上の吸着剤を組み合わせる方法としては、各々の吸着剤を用いて個別
- 5 (段階的に)に吸着処理してもよく、又、2種以上の吸着剤を混合して一度に吸着処理しても差し支えないが、好ましくは2種以上の吸着剤を混合して一度に吸着処理する方法が推奨される。

- なかでも、吸着メカニズムの異なる2種以上の吸着剤を組み合わせて使用することがより効果的である。例えば、活性炭は、極性物質の物理吸着によるもので
- 10 あり、活性アルミナは酸性物質の物理吸着、シリカゲルはシリカゲル表面に存在するシラノール基と極性物質の水素結合による吸着等のメカニズムによる。

好ましい吸着剤の組み合わせとしては、

- ・活性炭+活性アルミナ、
- ・活性炭+シリカゲル、
- 15 ・活性炭+マグネシア、
- ・活性炭+活性白土、
- ・活性炭+シリカアルミナ、
- ・活性アルミナ+活性白土、
- ・活性炭+ゼオライト、
- 20 ・活性炭+ハイドロタルサイト、
- ・活性白土+ゼオライト、

等が例示される。

より一層の性能向上のために、3種類以上の吸着剤を混合して使用することも効果的である。そのような組み合わせとしては、

- 25 ・活性炭+活性アルミナ+シリカゲル、



- ・活性炭+シリカゲル+マグネシア、
- ・活性炭+活性白土+活性アルミナ、
- ・活性炭+ハイドロタルサイト+ゼオライト、
- ・活性炭+活性白土+ハイドロタルサイト

5 等が例示される。

2種の吸着剤を混合する際の配合比としては特に限定されず、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、重量比で $1/100 \sim 100/1$ が例示され、好ましくは $1/9 \sim 9/1$ 、より好ましくは $3/7 \sim 7/3$ が推奨される。

3種以上の吸着剤を混合する際の配合比としては、例えば3種の吸着剤を使用  
10 する場合は、2種の吸着剤の総量と第3の吸着剤との重量比で、 $1/100 \sim 100/1$ が例示され、好ましくは $1/9 \sim 9/1$ 、より好ましくは $3/7 \sim 7/3$ が推奨される。

また、4種の吸着剤を使用する場合は、3種の吸着剤の総量と第4の吸着剤との重量比で $1/100 \sim 100/1$ が例示され、好ましくは $1/9 \sim 9/1$ 、より好ましくは $3/7 \sim 7/3$ が推奨される。  
15

本発明で用いる吸着剤は、使用前に吸着能を高める目的で脱水処理をすることができる。吸着剤の脱水の方法としては例えば $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ において30分～10時間、常圧又は減圧下、好ましくは $133 \sim 66500 \text{ Pa}$  ( $1 \sim 500 \text{ mmHg}$ ) の減圧下で処理する方法が例示される。

20 吸着精製の方法としては、例えば、下記の方法が例示される。

1) 上記実施形態I又は実施形態IIの方法を経由し、更に中和、水洗工程を行った後のジカルボン酸ジエステル100重量部に2種以上の吸着剤0.01～5重量部、好ましくは0.05～5重量部を加え、 $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ で、常圧又は減圧下〔例えば、 $133 \sim 66500 \text{ Pa}$  ( $1 \sim 500 \text{ mmHg}$ )〕、10分～2時間、好ましくは30分～1時間加熱攪拌すること  
25

により行う。この際、吸着塔に吸着剤を充填したものをを用い、エステルを通過させ吸着処理してもよい。

- 2) 上記方法により得られたエステルを、1種の吸着剤により1)の方法に準じて処理を行う。ついで、別の吸着剤を用いて更に吸着剤処理を行う。この際、複数の直列した吸着塔に個別の吸着剤を充填し、脂環族ジカルボン酸ジエステルを順次通過させ処理してもよい。

尚、水洗、中和工程或いは精製工程で用いる薬剤であるアルカリ溶液、水、有機溶媒、吸着剤等はいずれも硫黄元素及びリン元素をできるだけ含有しないものを使用することが推奨される。

- 又、前記一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル及び一般式(4)で示される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、並びにこれらエステルからなる冷凍機用潤滑油は、その水分含量が100ppm以下、好ましくは50ppm以下であることが推奨される。そのため、十分な脱水処理により水分除去を行うことが望ましい。脱水の条件としては、例えば、常圧下又は減圧下、好ましくは133Pa～66500Paの減圧下、室温～150℃、好ましくは50～140℃の温度で、0.1時間～10時間が例示される。水分含量が100ppmを越える場合は、加水分解を引き起こす可能性があり、電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性に影響を及ぼす。

- 精製工程及び脱水工程を行う場合、その順番は特に限定されないが、精製の際にエステルが水分を吸収することも考えられるため、精製工程後、脱水工程を行うことが好ましい。

本発明に係る一般式(E)で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステルの好ましい製造方法としては、

- (i)実施形態I又は実施形態IIによりエステル化反応を行い、エステル混合物を得る工程、

(ii) 前記工程(i)で得られたエステルを含む反応混合物から過剰の原料（特にアルコール）を除去する工程、

(iii) 工程(ii)で得られた粗製のエステルを中和・水洗する工程、

(iv) 工程(iii)で中和水洗された粗製のエステルを1種～4種の吸着剤を用いて精

5 製する工程、

(v) 工程(iv)で得られた精製エステルを脱水する工程、

を包含することが推奨される。

上記実施形態I又は実施形態IIの製造方法によって得られ、上記工程(i)～(v)を含む精製方法により精製された一般式(E)で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステル、特に、一般式(4)で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステル、又は、前記エステル混合物（例えば、一般式(7)で表されるエステル、一般式(4a)で表されるエステル及び一般式(8)で表されるエステルからなるエステル混合物）は、以下の特性を有し、冷凍機油として好適である。

15 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下、好ましくは0.02mgKOH/g以下である。

本発明において、全酸価とは、JIS K-2501に規定されているものであり、具体的には試料1g中に含まれる全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数のことであり、この値が大きいほど試料中に含まれる酸性成分が多いことを示す。

20 2) 硫酸灰分：10ppm以下、好ましくは5ppm以下である（JIS-K-2272.5に従って測定する）。

3) 硫黄含量：20ppm以下、好ましくは10ppm以下である。

試料エステル5.0gをヘキサンを用いて総量10.0mlに希釈し、硫黄分析装置TS-0.3（三菱化成製）を用いて測定する。

25 4) リン含量：20ppm以下、好ましくは10ppm以下である（JIS-K-

0102-1998に準拠して測定する)

5) 水酸基価: 3 mgKOH/g以下、好ましくは2 mgKOH/g以下である(JIS-K-0070に準拠して測定する)。

6) 過酸化物価: 1.0 meq/kg以下、好ましくは0.5 meq/kg以下である(基準油

5 脂分析試験法(日本油脂学会) 2.5.2-1996に準拠して測定する)。

7) カルボニル価: 10以下、好ましくは5以下である(基準油脂分析試験法(日本油脂学会) 2.5.4-1996に準拠して測定する)。

8) 体積固有抵抗率:  $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である(JIS-C-2101に準拠して25℃にて測定する)。

10 9) 水分含量: 100 ppm以下、好ましくは50 ppm以下である(JIS-K-2275に準拠してカールフィッシャー水分計によって測定する)。

更に、実施形態Iに係る一般式(1)で表されるエステルは、下記の物性をも有する。

15 10) 色相: 50以下、好ましくは30以下である(JIS-K-0071-1-1998に準拠してハーゼン色数を測定する)。

上記特性が上記範囲を外れる場合は、脂環族ジカルボン酸ジエステルの電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性に劣るようになる。即ち、

1) 全酸価が0.05 mgKOH/gを越えると加水分解安定性が劣るようになり、金属  
20 への腐食が大きくなる。

2) 硫酸灰分が10 ppmを越えると熱安定性、電気絶縁性が劣るようになる。

3) 硫黄含量が20 ppmを越えると熱安定性、加水分解安定性、電気絶縁性に劣るようになる。

4) リン含量が20 ppmを越えると熱安定性、加水分解安定性、電気絶縁性に  
25 劣るようになる。

5) 水酸基価が3 mgKOH/gを越えると吸湿性が大きくなり、加水分解安定性、電気絶縁性に劣るようになる。

6) 過酸化物価が1.0 meq/kgを越えると熱安定性、電気絶縁性が劣るようになる。

5 7) カルボニル価が10を越えると熱安定性、電気絶縁性が劣るようになる。

8) 体積固有抵抗率が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では電気絶縁性が劣るようになる。

9) 水分含量が100ppmを越えると、電気絶縁性、熱安定性、加水分解安定性が劣るようになる。

10

#### 冷凍機用潤滑油

本発明に係る冷凍機用潤滑油（冷凍機油）は、実施形態Iの方法で調製した一般式（1）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有するか、又は、実施形態IIの方法で調製した一般式（4）で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸混基ジエステルを含有する。

15

即ち、本発明の実施形態I及びIIに係るエステル又はエステル混合物は、冷凍機用潤滑油として使用できるものである。

冷凍機油中に含まれる実施形態Iに係る一般式（1）で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルの含有量としては、特に限定されないが、好ましくは冷凍機油全体の10重量%以上が例示され、より好ましくは20重量%以上が推奨される。

20

冷凍機油中に含まれる一般式（4）で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルの含有量としては、特に限定されないが、好ましくは冷凍機油全体の10重量%以上が例示され、より好ましくは20重量%以上が推奨される。

25 特に、本発明の冷凍機油として、

- 1) 一般式 (4) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル
  - 2) 一般式 (6) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジエステル
- を含有するものが好ましい。

冷凍機油中の一般式 (4) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基  
5 ジエステル (A) と一般式 (6) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸  
ジエステル (B) との混合比としては、(A) 100 重量部に対し、(B) を 1  
0 ~ 800 重量部が例示され、好ましくは 17 ~ 450 重量部が推奨される。

特に、本発明は、

- ① 上記一般式 (7) で表されるエステル、
- 10 ② 上記一般式 (4a) で表される混基ジエステル及び
- ③ 上記一般式 (8) で表されるエステル

からなるエステル混合物を含有する冷凍機用潤滑油 (冷凍機油) を提供するもの  
でもある。

上記エステル①、②及び③の混合割合は、アルコール成分 1 及びアルコール成分  
15 2 の使用割合を変化させることにより広い範囲をもって変動し、また、工程 (b) に  
おける反応温度、反応時間を変化させることによっても変動する。一般には、混  
基ジエステル② 100 に対して、エステル①が 5 ~ 300 程度、特に 7 ~ 100  
程度、エステル③が 7 ~ 500 程度、特に 10 ~ 350 程度存在するのが好まし  
い。ここでの比率は、エステル①、②及び③の混合物のガスクロマトグラムにお  
20 ける面積比である。なお、ガスクロマトグラフィーの条件は後述の実施例に示す  
通りである。

又、本発明に係る冷凍機油は、発明の効果に影響を及ぼさない範囲内で更に他  
の潤滑油基油 (以下、「併用基油」という) の 1 種又は 2 種以上の化合物を混合  
して冷凍機油を調製することができる。

25 併用基油としては、鉱物油 (石油の精製によって得られる炭化水素油)、ポリ

— $\alpha$ —オレフィン、ポリブテン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等の合成炭化水素、フィッシャートロプシュ法 (Fischer-Tropsch process) によって得られる合成炭化水素の異性化油、有機酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリフェニルエーテル、アルキルフェニルエーテル、シリ  
5 コーン油よりなる群から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を適宜併用して混合基油として使用することができる。

鉱物油としては溶剤精製鉱油、水素化精製鉱油、ワックス異性化油が挙げられるが、通常、100℃における動粘度が1.0～40 mm<sup>2</sup>/s のものが用いられ、好ましくは2.0～30 mm<sup>2</sup>/s の範囲にあるものが推奨される。

10 ポリ— $\alpha$ —オレフィンとしては、炭素数2～16の $\alpha$ —オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、1—ブテン、1—ヘキセン、1—オクテン、1—デセン、1—ドデセン、1—テトラデセン、1—ヘキサデセン等）の重合体又は共重合体であって100℃における動粘度が1.0～40 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数が100  
15 で、粘度指数が120以上のものが推奨される。

ポリブテンとしてはイソブチレンを重合したもの、イソブチレンをノルマルブチレンと共重合したものがあり、一般に100℃での動粘度が2.0～6000 mm<sup>2</sup>/s の広範囲のものが挙げられる。

アルキルベンゼンとしては、炭素数1～40の直鎖又は分岐のアルキル基で置  
20 換された、分子量が200～450であるモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼン、テトラアルキルベンゼン等が例示される。

アルキルナフタレンとしては、炭素数1～30の直鎖又は分岐のアルキル基で置換されたモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン等が例示される。

本エステル以外の有機酸エステルとしては、脂肪族二塩基酸エステル、芳香族  
25 多価カルボン酸エステル（フタル酸混基ジエステルを除く）、ポリオールエステ

ル及びその他のエステルが例示される。

脂肪族二塩基酸エステルとしては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン-2酸等の炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数3～22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとの脂肪族二塩基酸ジエ

5 ステルが挙げられる。

芳香族多価カルボン酸エステルとしては、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物と炭素数3～22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのエステルが挙げられる。

10 ポリオールエステルとしてはネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のポリオールと炭素数3～22の直鎖状及び／又は分岐鎖状の飽和の脂肪酸とのエステルを使用することが可能である。

その他のエステルとしては、ダイマー酸若しくはその水添化合物（飽和酸）と  
15 炭素数3～22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのエステル、脂肪族分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル、脂肪族直鎖状カルボン酸モノアルキルエステル等のカルボン酸エステルが挙げられる。

ポリアルキレングリコールとしては、アルコールと炭素数2～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレンオキシドの開環重合体が例示される。アルキレンオ  
20 キサイドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられ、これらの1種を用いた重合体、若しくは2種以上の混合物を用いた共重合体が使用可能である。又、片端又は両端の水酸基部分がエーテル化若しくはエステル化した化合物も使用可能である。ポリアルキレングリコールの動  
25 粘度としては、好ましくは $5.0 \sim 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ （40℃）のものが用いられ、より好ましくは $5.0 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ （40℃）のものが推奨される。



ポリビニルエーテルとしては、ビニルエーテルモノマーの重合によって得られる化合物であり、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル等のモノマーを重合することにより得られる。ポリビニルエーテルの動粘度としては、好ましくは5.0~1000 mm<sup>2</sup>/s (40℃)のものが用いられ、より好ましくは5.0~800 mm<sup>2</sup>/s (40℃)のものが推奨される。

10 ポリフェニルエーテルとしては、2個以上の芳香環のメタ位をエーテル結合又はチオエーテル結合でつないだ構造を有する化合物が挙げられ、具体的には、ビス(*m*-フェノキシフェニル)エーテル、*m*-ビス(*m*-フェノキシフェノキシ)ベンゼン等が例示される。

アルキルフェニルエーテルとしては、ポリフェニルエーテルに炭素数6~18  
15 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が置換した化合物が挙げられ、特に1個又は2個のアルキル基で置換したアルキルジフェニルエーテルが好ましい。

シリコーン油としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーンのほか、長鎖アルキルシリコーン、フルオロシリコーン等の変性シリコーンが挙げられる。

20 併用基油を使用する場合、本発明の冷凍機油中における併用基油の含有量としては、10~90重量%、特に10~50重量%が推奨される。

本発明に係る実施形態Iに係る脂環族ジカルボン酸ジエステル、又は、実施形態IIに係る脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを冷凍機油に用いる場合、その性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、消泡剤、加水  
25 分解抑制剤等の添加剤の1種又は2種以上を適宜配合することも可能である。所

定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

酸化防止剤としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-メチレンビス-2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール等のフェノール系、*N*-フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、*p*, *p*'-ジオクチルジフェニルアミン等のアミン系の化合物が使用可能である。これらの酸化防止剤は、使用する場合、通常、冷凍機油に対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%添加するのがよい。

金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール系の化合物等が使用可能であり、これらの金属不活性剤は、使用する場合、通常、冷凍機油に対して0.01~0.4重量%添加するのがよい。

消泡剤としては、液状シリコンが適しており、使用する場合、通常、冷凍機油に対して0.0005重量%~0.01重量%添加するのがよい。

加水分解抑制剤としては、エポキシ化合物、例えば、アルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル類、アルキレングリコールグリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、脂環族エポキシ化合物類、エポキシ化アルケンおよびその誘導体であり、使用する場合、通常、冷凍機油に対して0.05重量%~2重量%添加するのがよい。

本発明の冷凍機用潤滑油の調製方法として、例えば、実施形態Iに係る一般式(1)で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル又は実施形態IIに係る一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又は該混基ジエステルを含有する前記エステル混合物(例えば、一般式(7)で表されるエステル、一般式(4a)で表されるエステル及び一般式(8)で表されるエステルからなるエステル混合物)に、上記1種又は2種以上の併用基油及び/又は上記1種又は2種以上の添加剤を必要に応じて加え、均一溶解させる方法が例示さ

れる。併用基油及び添加剤を加える順番については特に限定されない。又、水分管理の面で均一溶解後に脱水処理を行ってもよい。

- 一方、適用する冷凍機の種類に応じて、実施形態 I に係る一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル単独或いは実施形態 II に係る脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又は該混基ジエステルを含有するエステル混合物を冷凍機油としてもよい。

- 本発明に係る冷凍機油は、種々のハイドロフルオロカーบอนを冷媒として使用する冷凍機の潤滑油として使用が可能である。例えば、そのようなハイドロフルオロカーボンとしては、HFC-134a、HFC-134、HFC-125、HFC-32、HFC-143a、およびそれらの混合冷媒である R404A、R407A、R407C、R407E、R410A、R507A 等が挙げられる。

本発明の実施形態 I に従い得られる一般式 (1) で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルを冷凍機用潤滑油に適用することにより、以下に挙げる効果が発揮できる。

- 1) 過酸化物価を 1.0 meq/kg 以下に調整した脂肪族一価アルコールを構成成分とする脂環族ジカルボン酸ジエステルは、色相、過酸化物価などの性状が良好であり、更には電気絶縁性、熱安定性、長期加水分解安定性などの性能に優れる。

- 2) 過酸化物価を 1.0 meq/kg 以下に調整し、更に、カルボニル価を 15 以下に調整した脂肪族一価アルコールを構成成分とする脂環族ジカルボン酸ジエステルは、色相、過酸化物価、熱安定性及び長期加水分解安定性に関して、より一層優れた性能を発揮できる。

- 3) 無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下でエステル化反応を行って得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、体積固有抵抗率が  $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  以上を有し、加熱による全酸価の上昇も少なく熱安定性が良好である。更には、長期的な加水分解安定性においても大きな差がみられる。

また、本発明の実施形態IIに従って2段階のエステル化反応で得られた混基ジエステルを冷凍機用潤滑油に適用することにより、以下に挙げる効果が発揮できる。

- 5        1) 1段階で得られた混基ジエステルに比べ温和な条件で製造可能であり、高品質であり、冷凍機油に適用した場合、加水分解安定性、熱安定性及び電気絶縁性が優れる。例えば、1段階の反応、又は硫黄系触媒により2段階で製造した脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルは、加水分解安定性、熱安定性が不足するのに対して、本発明の2段階で製造した場合は加水分解安定性、熱安定性及び電  
10   気絶縁性が大きく改善される。

2) エステル化の際に用いるアルコール成分1及びアルコール成分2において、アルコールの種類、混合比率を適宜変更することにより、多様な粘度特性に対応可能な混基ジエステルを得ることができる。

- 3) 2段階のエステル化反応で混基ジエステルを製造する際に、過酸化物価を  
15   1. 0 meq/kg以下に調整し、更に、カルボニル価を15以下に調整した脂肪族一価アルコールを採用することにより、過酸化物価、熱安定性及び加水分解安定性により一層優れた性能を発揮できる。

- 冷凍機システムにおいては圧縮機の作動中の摩擦により、非常に高温な条件にさらされることがわかっている。そのため、冷凍機油では熱安定性が重要であり、  
20   高温に曝された場合の安定性が重要である。又、冷凍機作動中に漏電による事故が発生しないように電気絶縁性も重要視される。ここで、エステルが高温に曝された後の全酸価の上昇が小さいほど熱安定性が良好である。エステルの体積固有抵抗率が高いものほど電気絶縁性が良好である。

- 本発明に係る冷凍機用潤滑油が適用できる冷凍機としては、ハイドロフルオロ  
25   カーボン系冷媒を用いるカーエアコン、冷凍冷蔵庫、自動販売機、冷凍冷蔵ショ

一ケース、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機が例示される。

### 実施例

- 5      以下、実施例および比較例に基づいて本発明の実施形態 I を具体的に説明する。  
なお、各実施例等における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

#### 動粘度

ウベローデ粘度計を用いて J I S - K - 2 2 8 3 に準拠して測定する。

#### 全酸価

- 10      J I S - K - 2 5 0 1 に準拠して測定する。

#### 色相

J I S - K - 0 0 7 1 - 1 - 1 9 9 8 に準拠してハーゼン色数を測定する。

#### 硫酸灰分

J I S - K - 2 2 7 2 . 5 に準拠して測定する。

- 15      硫黄含量

試料エステル 5 . 0 g をヘキサンを用いて総量 1 0 . 0 m l に希釈し、硫黄分析装置 T S - 0 3 （三菱化成製）を用いて測定する。

#### リン含量

J I S - K - 0 1 0 2 - 1 9 9 8 に準拠して測定する。

- 20      水酸基価

J I S - K - 0 0 7 0 に準拠して測定する。

#### 過氧化物価

基準油脂分析試験法 2 . 5 . 2 - 1 9 9 6 （日本油脂学会）に準拠して測定する。

- 25      カルボニル価

基準油脂分析試験法 2. 5. 4-1996 (日本油脂学会) に準拠して測定する。

#### 電気絶縁性試験

- 体積固有抵抗率を J I S - C - 2 1 0 1 に準拠して 2 5 ℃ にて測定する。体積
- 5 固有抵抗率が高いほど電気絶縁性に優れる。

#### 熱安定性試験

- 内径 5 3 mm、高さ 5 6 mm のピーカーに長さ 4 0 mm の鉄、銅およびアルミニウムの針金 (径 1. 6 mm) を入れ、試料エステルを 4 0 g 秤りとり、ピーカーに入れた。オープンに入れて 1 7 5 ℃ で 1 5 時間加熱する。その後試料エステル
- 10 ルを取り出し、全酸価を測定する。試験前後で全酸価の上昇が少ないほど熱安定性が高い。本試験は、酸素の存在下で試料エステルを加熱することによる、該エステルの耐酸化劣化の指標を示す。

#### 加水分解安定性試験

- 内径 6. 6 mm、高さ 3 0 cm のガラス試験管に長さ 4 0 mm の鉄、銅およびアルミニウムの針金 (径 1. 6 mm) を入れ、試料エステルを 2. 0 g、蒸留水を 0.
- 15 2 g 秤りとり、試験管に入れた。アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オープンに入れて 1 7 5 ℃ で 8 0 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、全酸価を測定し、全酸価の上昇の少ないものほど加水分解安定性が良好であると判断した。本試験は、水の存在下で試料エステルを加熱することによる、
- 20 該エステルの耐加水分解性の指標を示す。

#### 水分含量の測定

J I S - K - 2 2 7 5 に準拠してカールフィッシャー水分計 (京都電子製、M K C - 5 1 0) によって測定する。

### 25 実施例 I - 1

攪拌機、温度計、Dean-Stark水分離器を備えた4ツロフラスコに4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）15 2. 1 g（1モル）、過酸化物価が0. 2 meq/kg、カルボニル価が0. 3のイソ  
5 ブタノール16 2. 8 g（2. 2モル）、キシレン（仕込み原料に対し5重量%）を仕込み、窒素雰囲気下、水酸化スズ触媒（仕込み原料に対し0. 2重量%）の存在下、徐々に220℃まで昇温した。反応中に生成した水を水分分離器で除去しながら、反応混合物の全酸価が2 mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で15時間行った。引き続き、220℃において、減圧下（2000  
10 0 Pa）約6時間加熱を続けた。

反応後、過剰のイソブタノールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液22 gを加えて80℃で2時間攪拌を行なうことにより中和を行い、その後水層が中性になるまで水洗して液状のエステルを粗製形態で得た（水の総使用量約2000 ml）。この時点で粗製  
15 エステルの全酸価は0. 02 mgKOH/gであった。次いでエステルに活性アルミナ（富田製薬製「トミターAD 220 P」、仕込み原料に対し0. 2重量%、即ちエステルの理論的生成量の0. 22重量%）を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行った後、活性アルミナを濾過し、精製された4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル269 gを得た。更に、100℃、1330 Paの  
20 減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は16 ppm、硫酸灰分は1 ppm、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0. 2 mgKOH/g、過酸化物価は0. 3 meq/kg、カルボニル価は0. 8であった。

## 25 実施例 I - 2

過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.2の2-エチルヘキサノール  
286 g (2.2 モル) を用い、又、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2  
重量%）を用い、エステル化反応を230℃で4時間行い、更に230℃、減  
圧下（20000 Pa）で1時間反応を続けた以外は実施例 I-1 の操作を行っ  
5 た。

反応後、過剰の2-エチルヘキサノールを210℃、1330 Paの減圧条件  
下蒸留で除去する他は実施例 I-1 と同様の精製方法により、精製された4-シ  
クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）376 gを得た。  
ついで、130℃、1330 Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

10 得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相  
はハーゼン色数で10であり、水分含量は12 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄  
含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.8 mgKOH/g、過酸化物価  
は0.2 meq/kg、カルボニル価は0.5であった。

### 実施例 I-3

15 実施例 I-1 と同様の方法で4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水  
物152.1 g (1 モル)、過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が3.0  
のイソノナノール（協和発酵製、「オキシコール900」）316.8 g (2.  
2 モル) を仕込み、窒素雰囲気下、テトライソプロピルチタネート触媒（仕込み  
原料に対し0.2 重量%）の存在下、徐々に200℃まで昇温した。反応中に生  
20 成した水を水分分離器で除去しながらエステル化反応を200℃で7時間行い、  
更に200℃、減圧下（20000 Pa）で2時間反応を続けた。

反応後、過剰のイソノナノールを210℃、1330 Pa減圧条件下蒸留で除  
去し、得られた液状残査を4%苛性ソーダ水溶液33 gを加えて80℃で2時間  
攪拌して中和を行い、その後中性になるまで水洗した。この時点で粗製エステル  
25 の全酸価は0.02mgKOH/gであった。次いで活性白土（水澤化学製「ガレオンアース



V1」、仕込み原料に対し0.2重量%)を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、精製された4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソノニル399gを得た。更に、130℃、1330Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

- 5 得られたエステル全体の全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は20ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.8mgKOH/g、過酸化物価は0.2meq/kg、カルボニル価は1.2であった。

#### 実施例 I-4

- 10 3,5,5-トリメチルヘキサノールを室温で保存(1年間)していたところ過酸化物価が0.8meq/kg、カルボニル価が17.2となっていた。この3,5,5-トリメチルヘキサノールを水素化ホウ素ナトリウム70ppmを添加して、窒素雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。引き続き水洗を行い、脱水を行った後、濾過することにより過酸化物価が0.4meq/kg、カルボニル価が0.3である3,5,5-トリメチルヘキサノールを得た。

- 上記3,5,5-トリメチルヘキサノールを用い、中和、水洗後に活性炭(仕込み原料に対し0.2重量%)を用いる他は実施例I-3と同様の方法により精製された4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1330Paの減圧条件で5時間脱水
- 20 を行った。

得られたエステル全体の全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は12ppm、硫酸灰分は1ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は1.1mgKOH/g、過酸化物価は0.6meq/kg、カルボニル価は0.9であった。

- 25 実施例 I-5

- イソデカノールを室温で8ヶ月保存していたところ過酸化物価が1.3 meq/kg、カルボニル価が10.7となっていた。このイソデカノールを水素化ホウ素ナトリウム70 ppmを添加して、窒素雰囲気下、80℃で1時間攪拌した。引き続き水洗を行い、脱水を行った後、濾過することにより過酸化物価が0.8 meq/kg、カルボニル価は0.5であるイソデカノールを得た。

- 上記イソデカノールを用いた他は実施例I-2と同様の方法により、精製された4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソデシルを得た。ついで、130℃、1330 Paの減圧条件で5時間脱水を行った。得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で20であり、水分含量は25 ppm、硫酸灰分は1 ppm、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.2 mgKOH/g、過酸化物価は0.6 meq/kg、カルボニル価は1.2であった。

#### 実施例 I - 6

- 過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.3のイソブタノール及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1,3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより得られた4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を水添することにより調製した）を用いる他は実施例I-1と同様の方法により、精製された1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチルを得た。ついで、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は23 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.1 mgKOH/g、過酸化物価は0.2 meq/kg、カルボニル価は0.1であった。

#### 25 実施例 I - 7

過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.2の2-エチルヘキサノール及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1,3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより得られた4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を水添することにより調製した）を用いる他は実施例I-2と同様の方法により、精製された1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1330 Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

得られたエステル全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は10 ppm、硫酸灰分は1 ppm、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.3 mgKOH/g、過酸化物価は0.3 meq/kg、カルボニル価は0.6であった。

#### 実施例 I - 8

過酸化物価が0.4 meq/kg、カルボニル価が0.3の3,5,5-トリメチルヘキサノール（実施例I-4で使用したものと同一）を用いた他は実施例I-7と同様の方法により、精製された1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1330 Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で10であり、水分含量は28 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.9 mgKOH/g、過酸化物価は0.5 meq/kg、カルボニル価は0.2であった。

#### 実施例 I - 9

3,5,5-トリメチルヘキサノールを1年間保存していたところ、過酸化物価が0.8 meq/kg、カルボニル価が17.2となっていた。この3,5,5-トリメチルヘキサノールを用いた他は実施例I-8と同様の方法により、精製され

た1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1330Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。このエステルの色相はハーゼン色数で30であり、水分含量は23ppm、硫酸灰分は4ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は1.2mgKOH/g、過酸化物価は1.0meq/kg、カルボニル価は9.8であった。

### 実施例I-10

3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを1年間保存していたところ、過酸化物価が0.8meq/kg、カルボニル価が17.2となっていた。この3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、実施例I-8と同様の方法で、窒素雰囲気下、酸化スズ触媒(仕込み原料に対し0.2重量%)の存在下、原料を徐々に225℃まで昇温した。反応中に生成した水を水分分離器で除去しながらエステル化反応を6時間行い、更に225℃、減圧下(20000Pa)で2時間反応を続けた。

反応後、過剰の3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを210℃、1330Pa減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査を4%苛性ソーダ水溶液33gを加えて80℃で2時間攪拌して中和を行い、その後水層が中性になるまで水洗し、液状の粗製エステルを得た。この時点で粗製エステルの全酸価は0.01mgKOH/gであった。次いで活性アルミナ(富田製薬製「トミターAD 220P」、仕込み原料に対し0.2重量%)、及び活性白土(水澤化学製「ガレオンアースV<sub>1</sub>」、仕込み原料に対し0.2重量%)を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、精製された4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)390gを得た。更に、130℃、1330Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第1表に示す。このエステルの色相はハーゼン色数で30であり、水分含量は16ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄

含量は 1 ppm未満、リン含量は 1 ppm未満、水酸基価は 0.7 mgKOH/g、過酸化物価は 0.6 meq/kg、カルボニル価は 4.8 であった。

5

10

15

20

25

第1表 エステルの性状

実施例	エステル名	全酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	
			40℃	100℃
I-1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0.01	8.2	2.0
I-2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	17.4	3.3
I-3	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル	0.01	21.0	4.0
I-4	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.2	4.8
I-5	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル	0.01	29.4	4.7
I-6	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル	0.01	8.0	2.0
I-7	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	18.4	3.4
I-8	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.9	4.8
I-9	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.3	4.8
I-10	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.01	29.3	4.8

### 比較例 I - 1

イソブタノールを室温で10ヶ月保存していたところ、過酸化物価が1.3 meq/kg、カルボニル価が18.1となっていた。実施例 I - 1と同様の装置に本イソブタノール162.8 g (2.2モル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g (1モル)、トルエン（仕込み原料に対し5重量%）を仕込み、窒素雰囲気下、p-トルエンスルホン酸触媒（仕込み原料に対し0.4重量%）の存在下、150℃まで昇温した。反応中に生成した水を水分分離器で除去しながら150℃にて減圧下（2000 Pa）でエステル化反応を6時間行い、更に150℃、減圧下（10000 Pa）で2時間反応を続けた。

反応後、過剰のイソブタノールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査を4%苛性ソーダ水溶液22 gを加えて80℃で2時間攪拌して中和を行い、その後中性になるまで水洗し、液状の粗製エステルを得た。この時点で粗製エステルの全酸価は0.01 mgKOH/gであった。次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.2重量%）を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル260 gを得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第2表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で120であり、水分含量は20 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は22 ppm、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.5 mgKOH/g、過酸化物価は6.4 meq/kg、カルボニル価が15.2であった。

### 比較例 I - 2

過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.3のイソブタノール（実施例

I-1で使用したものと同一)を用いた他は比較例I-1と同様の方法により、精製4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチルを得た。ついで、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

- 5 得られたエステル全酸価および動粘度を第2表に示す。又、エステルの色相はハーゼン色数で20であり、水分含量は13ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は25ppm、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.3mgKOH/g、過酸化物価は0.2meq/kg、カルボニル価が0.6であった。

### 比較例I-3

- 2-エチルヘキサノールを室温で1年間保存していたところ、過酸化物価が0.7meq/kg、カルボニル価が4.8となっていた。この2-エチルヘキサノールを用い、リン酸触媒(仕込み原料に対し0.3重量%)の存在下、エステル化反応を行い、2-エチルヘキサノールを210℃、1330Paの減圧条件下蒸留で除去する他は比較例I-1と同様の方法で、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)を得た。ついで、130℃、1330Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第2表に示す。このエステルの色相はハーゼン色数で100であり、水分含量は33ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は32ppm、水酸基価は1.2mgKOH/g、過酸化物価は1.3meq/kg、カルボニル価は3.9であった。

### 20 比較例I-4

- イソデカノールを室温で1年間保存していたところ、過酸化物価が1.8meq/kg、カルボニル価が3.9となっていた。比較例I-1と同様の方法により、このイソデカノールを用い、触媒として酸化スズ(仕込み原料に対し0.2重量%)を用いてエステル化反応を230℃で4時間行い、更に230℃、減圧下(20000Pa)で1時間反応を続けた。反応後、過剰のイソデカノールを2



10℃、1330Pa減圧条件下蒸留で除去する他は比較例I-1と同様の方法により4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソデシルを得た。ついで、130℃、1330Paの減圧条件で5時間脱水を行った。

得られたエステルの全酸価および動粘度を第2表に示す。又、エステルの色相  
5 はハーゼン色数で70であり、水分含量は27ppm、硫酸灰分は2ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.4mgKOH/g、過酸化物価は5.0meq/kg、カルボニル価は7.6であった。

10

15

20

25

第2表 エステルの性状

比較例	エステル名	全酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	
			40℃	100℃
1-1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0. 0 1	9. 1	2. 1
1-2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル	0. 0 1	9. 0	2. 1
1-3	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 ジ(2-エチルヘキシル)	0. 0 1	17. 4	3. 3
1-4	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル	0. 0 2	29. 0	4. 6

試験例 I - 1

実施例 I - 1 ~ I - 10 及び比較例 I - 1 ~ I - 4 のエステルの電気絶縁性を体積固有抵抗率をもって評価した。結果を第 3 表に示す。

試験例 I - 2

- 5 実施例 I - 1 ~ I - 10 及び比較例 I - 1 ~ I - 4 のエステルの熱安定性を評価した。結果を第 3 表に示す。

試験例 I - 3

実施例 I - 1 ~ I - 10 及び比較例 I - 1 ~ I - 4 のエステルの長期加水分解安定性を評価した。結果を第 3 表に示す。

10

15

20

25

第3表

サンプル	体積固有抵抗率 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	熱安定性 (全酸価上昇値, $\text{mgKOH/g}$ )	長期加水分解安定性 (全酸価上昇値, $\text{mgKOH/g}$ )
実施例 I-1 のエステル	$8.6 \times 10^{11}$	0.53	0.83
実施例 I-2 のエステル	$9.5 \times 10^{11}$	0.48	0.72
実施例 I-3 のエステル	$4.5 \times 10^{13}$	0.44	0.77
実施例 I-4 のエステル	$1.9 \times 10^{13}$	0.39	0.82
実施例 I-5 のエステル	$8.9 \times 10^{13}$	0.70	0.83
実施例 I-6 のエステル	$8.5 \times 10^{11}$	0.81	0.75
実施例 I-7 のエステル	$8.1 \times 10^{12}$	0.77	0.68
実施例 I-8 のエステル	$4.7 \times 10^{13}$	0.42	0.60
実施例 I-9 のエステル	$8.2 \times 10^{12}$	0.88	0.97
実施例 I-10 のエステル	$3.3 \times 10^{13}$	0.62	0.63
比較例 I-1 のエステル	$3.2 \times 10^{10}$	3.82	14.82
比較例 I-2 のエステル	$3.9 \times 10^{10}$	2.99	10.27
比較例 I-3 のエステル	$3.1 \times 10^{10}$	3.16	7.56
比較例 I-4 のエステル	$4.1 \times 10^{12}$	1.51	3.38

実施例 I-1 ~ I-8 から明らかなように、本発明の製造方法により得られた脂環族ジカルボン酸ジエステルは、色相、電気絶縁性、熱安定性及び加水分解安定性が良好であるため冷凍機油として用いるのに適していることが明らかである。

- 5     これに対し、比較例 I-1 ~ I-4 に示すように、硫黄系又はリン系触媒を用いて反応したエステル、又は過酸化物価が 1.0 mgKOH/g を越えるアルコールを使用して得られたエステルは、十分な中和処理及び吸着剤処理を行ったとしても、色相が悪く、過酸化物価、カルボニル価の高いものが得られる。更に、熱安定性、加水分解安定性の評価試験において全酸価の上昇が大きく、電気絶縁性の評価試験
- 10    においても体積固有抵抗率が低い値を示す。

また、実施例 I-9 及び実施例 I-10 の結果が示すように、生成したエステルを 2 種以上の吸着剤を用いて精製処理を施すことにより、更に高性能の脂環族ジカルボン酸ジエステルが得られる。

- 本発明の製造方法を適用することにより、電気絶縁性、熱安定性および加水分解安定性に優れ、冷凍機油として用いるのに望ましい脂環族ジカルボン酸ジエステルが提供できる。
- 15

以下の実施例および比較例に基づいて本発明の実施形態 II を具体的に説明する。

- 20    又、潤滑油の特性は次の方法により評価した。

#### 動粘度

ウベローデ粘度計を用いて J I S - K - 2 2 8 3 に準拠して測定する。

#### 全酸価

J I S - K - 2 5 0 1 に準拠して測定する。

- 25    水分含量の測定

J I S - K - 2 2 7 5 に準拠してカールフィッシャー水分計（京都電子製、M K C - 5 1 0）によって測定する。

#### 硫酸灰分

J I S - K - 2 2 7 2 . 5 に準拠して測定する。

#### 5 硫黄含量

試料エステル 5 . 0 g をヘキサンを用いて総量 1 0 . 0 m l に希釈し、硫黄分析装置 T S - 0 3 （三菱化成製）を用いて測定する。

#### リン含量

J I S - K - 0 1 0 2 - 1 9 9 8 に準拠して測定する。

#### 10 水酸基価

J I S - K - 0 0 7 0 に準拠して測定する。

#### 過氧化物価

基準油脂分析試験法（日本油脂学会） 2 . 5 . 2 - 1 9 9 6 に準拠して測定する。

#### 15 カルボニル価

基準油脂分析試験法（日本油脂学会） 2 . 5 . 4 - 1 9 9 6 に準拠して測定する。

#### 電気絶縁性試験

体積固有抵抗率を J I S - C - 2 1 0 1 に準拠して 2 5 ℃ にて測定する。体積

20 固有抵抗率が大きいほど、電気絶縁性に優れる。

#### 加水分解安定性試験

内径 6 . 6 mm、高さ 3 0 cm のガラス試験管に長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金（径 1 . 6 mm）を入れ、試料エステルを 2 . 0 g、蒸留水を 0 . 2 g 秤りとして試験管に入れる。アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、

25 オープンに入れて 1 7 5 ℃ で 3 0 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、



全酸価を測定し、全酸価の上昇の少ないものほど加水分解安定性が良好であると判断した。本試験は、水の存在下で試料エステルを加熱することによる、該エステルの耐加水分解性の指標を示す。

#### 熱安定性試験

- 5 内径 5.3 mm、高さ 5.6 mm のビーカーに長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金（径 1.6 mm）を入れ、試料エステルを 40 g 秤りとしてビーカーに入れる。オープンに入れて 175℃ で 15 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、全酸価を測定する。試験前後で全酸価の上昇が少ないほど熱安定性が高い。本試験は、酸素の存在下で試料エステルを加熱することによる、該エ
- 10 ルの耐酸化劣化の指標を示す。

#### ガスクロマトグラフィによる分析

- 脂環族ジカルボン酸ジエステルにおけるシス体、トランス体の比率はガスクロマトグラフィーによる分析を行い、得られたガスクロマトグラムの面積比をもって決定した。又、エステル混合物中のエステルの組成についても、ガスク
- 15 ロマトグラムの面積比をもって決定した。測定条件及び解析条件は下記の通りである。

#### 測定条件

- 機器：ガスクロマトグラフ GC-14B（島津製作所製）
- 使用カラム：直径 3.2 mm × 3.1 m（ガラス製）
- 20 カラム充填剤：DEGS Chromosorb WAW、液相担持率 15%、60/80 mesh（ジーエルサイエンス社製）
- インジェクション温度：240℃
- カラム温度：180℃
- 窒素流量：40 mL/分
- 25 サンプル濃度：5 wt%（希釈溶媒：アセトン）

解析条件

データ処理装置：クロマトパック C-R 5 A（島津製作所製）

分析パラメーター：WIDTH=5

SLOPE=70

5 DRIFT=0

MIN. AREA=1000

T. DBL=0

実施例II-1

- 攪拌機、温度計、Dean-Stark水分離器を備えた4ツ口フラスコに4-シクロヘ
- 10 キセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1モル）、アルコール成分1としてイソブタノール74 g（1モル）を仕込み、窒素雰囲気中で130℃まで昇温し1時間攪拌した。この時点で反応混合物の全酸価を測定したところ248 mgKOH/gであった（理論値248 mgKOH/g）。
- 15 次いで、水酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量%）を添加し、220℃まで昇温した。窒素雰囲気中で220℃においてアルコール成分2として2-エチルヘキサノール156 g（1.2モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で約6時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1時間エ
- 20 ステル化反応を行った。

- 反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液27 gを加え、80℃で2時間攪拌して中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。次いで活性炭
- 25 （住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を加え90℃、



1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物311 gを得た。このエステル混合物を100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

- 5     エステル混合物の全酸価および動粘度を第4表に示す。エステル混合物の水分含量は23 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.7 mgKOH/g、過酸化物価は0.7 meq/kg、カルボニル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝53：47（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物
- 10 物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）

③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

- 15     ①／②／③＝14.5／54.7／30.8（面積％）

## 実施例II-2

- 実施例II-1と同様の方法で4ツロフラスコに4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1モル）、
- 20 アルコール成分1としてイソブタノール29.6 g（0.4モル）及び2-エチルヘキサノール78 g（0.6モル）をエステル化反応させると反応混合物の全酸価は218 mgKOH/gとなった（理論値219 mgKOH/g）。

- 次いで、触媒として水酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を添加し、220℃においてアルコール成分2として2-エチルヘキサノール156 g（1.2モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合
- 25

物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまで220℃でエステル化反応を約6時間行い、更に、220℃、20000Paにて1時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを180℃、1330Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液27gを加え、80℃で2時間攪拌して中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。  
この時点で粗製のエステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物346gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

エステル混合物の全酸価および動粘度を第4表に示す。エステル混合物の水分含量は15ppm、硫酸灰分は3ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.4mgKOH/g、過酸化物価は0.2meq/kg、カルボニル価は0.5であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝55：45（面積%）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）

③4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

①／②／③＝2.0／23.5／74.5（面積%）

### 実施例II-3

実施例II-1と同様の方法で4ツロフラスコで4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1,3-ブタジエンとを通常のデ

ィールスーアルダー反応をすることにより調製した) 152.1 g (1 モル)、アルコール成分 1 としてイソブタノール 74 g (1.0 モル) を反応させると反応混合物の全酸価は 249 mgKOH/g となった (理論値 248 mgKOH/g)。

- 次いで、触媒として水酸化スズ (仕込み原料に対し 0.2 重量%) を添加し、
- 5 220℃においてアルコール成分 2 としてイソブタノール 64.4 g (0.87 モル) 及び 2-エチルヘキサノール 42.9 g (0.33 モル) を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が 3mgKOH/g 以下となるまでエステル化反応を 220℃で約 6 時間行い、更に、220℃、2000 Pa にて 1 時間エステル化反応を行った。
- 10 反応後、過剰のアルコールを 180℃、1330 Pa の減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に 4% 苛性ソーダ水溶液 27 g を加え、80℃で 2 時間中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/g であった。次いで活性炭 (住友化学工業製「白鷺 M」、仕込み原料に対し 0.1 重量%) を加え 90℃、133
- 15 0 Pa にて 1 時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソブチル) (2-エチルヘキシル) を含む精製されたエステル混合物 282 g を得た。更に、100℃、1330 Pa の減圧条件で 6 時間脱水を行った。

- エステル混合物の全酸価および動粘度を第 4 表に示す。エステル混合物の水分含量は 12 ppm、硫酸灰分は 2 ppm、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、
- 20 水酸基価は 1.1 mgKOH/g、過酸化物価は 0.6 meq/kg、カルボニル価は 0.9 であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス : トランス = 42 : 58 (面積%) であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル
- 25 ② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソブチル) (2-エチルヘ

キシル)

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)

①/②/③=71.6/25.7/2.7 (面積%)

#### 実施例II-4

- 5 実施例II-1と同様の方法で4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物(本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した) 152.1 g (1モル)、アルコール成分1としてイソブタノール51.8 g (0.7モル) 及びイソノナノール(「オキシコール900」協和発酵製) 43.2 g (0.3モル) を反応させると反応混合  
10 物の全酸価は233 mgKOH/gとなった(理論値231 mgKOH/g)。

- 次いで、触媒としてテトライソプロピルチタネート(仕込み原料に対し0.3重量%) を添加し、210℃においてアルコール成分2としてイソノナノール172.8 g (1.2モル) を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3 mgKOH/g以下となるまで210℃でエステル化反  
15 応を約6時間行い、更に、210℃、20000 Paにて1時間エステル化反応を行った。

- 反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査に4%苛性ソーダ水溶液27 gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製エステル混合  
20 物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01 mgKOH/gであった。

- 次いで活性炭(住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%) を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(イソブチル)(イソノニル)を含む精製されたエステル混合物346 gを得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱  
25 水を行った。

エステル混合物の全酸価および動粘度を第4表に示す。エステル混合物の水分含量は10 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.7 mgKOH/g、過酸化物価は0.7 meq/kg、カルボニル価は0.5であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムから  
5 シス：トランス＝80：20（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソノニル）

③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル

10 ①／②／③＝6.6／43.2／50.2（面積％）

#### 実施例II-5

実施例II-1と同様の方法で4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1モル）、アルコール成分1  
15 としてイソブタノール74 g（1モル）を反応させると反応混合物の全酸価は247 mgKOH/gとなった（理論値248 mgKOH/g）。

次いで、触媒として水酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を添加し、220℃においてアルコール成分2としてイソブタノール7.4 g（0.1モル）及び3, 5, 5-トリメチルヘキサノール158.4 g（1.1モル）を滴  
20 下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3 mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で約6時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査に4％苛性ソーダ水溶液35 gを加え、80℃で2時間攪  
25 拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混

合物を得た。この時点で粗製のエステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸（イソブチル）（3,5,5-トリメチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物334gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第4表に示す。エステル混合物の水分含量は28ppm、硫酸灰分は1ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.7mgKOH/g、過酸化物価は0.9meq/kg、カルボニル価は1.1であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝51：49（面積%）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ①4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル
  - ②4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸（イソブチル）（3,5,5-トリメチルヘキシル）
  - ③4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ（3,5,5-トリメチルヘキシル）
- $$\text{①} / \text{②} / \text{③} = 17.9 / 56.1 / 26.0 \text{ (面積\%)}$$

#### 実施例II-6

20 実施例II-1と同様の方法で1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1,3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより得られた4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を水添することにより調製した）154.1g（1モル）、アルコール成分1としてイソブタノール74g（1モル）を反応させると反応混合物の全酸価は247  
25 mgKOH/gとなった（理論値246mgKOH/g）。

- 次いで、触媒として水酸化スズ（仕込み原料に対し 0.2 重量%）を添加し、220℃においてアルコール成分 2 として 2-エチルヘキサノール 156 g（1.2 モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が 3mgKOH/g 以下となるまでエステル化反応を 220℃で約 6 時間行い、  
5 更に、220℃、20000 Pa にて 1 時間エステル化反応を行った。

- 反応後、過剰のアルコールを 180℃、1330 Pa の減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に 4%苛性ソーダ水溶液 27 g を加え、80℃で 2 時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製エステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/g であった。次  
10 いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し 0.1 重量%）を加え 90℃、1330 Pa にて 1 時間攪拌を行い、濾過後、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物 311 g を得た。更に、100℃、1330 Pa の減圧条件で 6 時間脱水を行った。

- 15 得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第 4 表に示す。エステル混合物の水分含量は 12 ppm、硫酸灰分は 1 ppm 未満、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 1.3 mgKOH/g、過酸化物価は 0.5 meq/kg、カルボニル価は 0.6 であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝39：61（面積%）であった。更に、得られたエ  
20 ステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

① 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル

② 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）

③ 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

- 25 ①/②/③＝13.9/52.9/33.2（面積%）

第4表 エステルの性状

実施例	酸成分	アルコール成分	全酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	
				40℃	100℃
II-1	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (45モル%) 2-エチルヘキサノール (55モル%)	0.01	13.1	2.7
II-2	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (18モル%) 2-エチルヘキサノール (82モル%)	0.01	15.2	3.1
II-3	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (85モル%) 2-エチルヘキサノール (15モル%)	0.01	9.2	2.2
II-4	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (32モル%) イソノナノール (68モル%)	0.01	16.5	3.3
II-5	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (50モル%) 3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (50モル%)	0.01	15.3	3.0
II-6	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸	イソブタノール (45モル%) 2-エチルヘキサノール (55モル%)	0.01	13.0	2.7



比較例II-1

実施例II-1と同様の方法で4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1g（1モル）、アルコール成分1  
5 としてイソブタノール74g（1モル）を反応させると反応混合物の全酸価は248mgKOH/gとなった（理論値248mgKOH/g）。

次いで、触媒としてp-トルエンスルホン酸（仕込み原料に対して0.4重量%）を添加し、220℃においてアルコール成分2として2-エチルヘキサノール156g（1.2モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去  
10 しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまで220℃でエステル化反応を約6時間行い、更に、220℃、20000Paにて1時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを180℃、1330Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液27gを加え、80℃で2時間攪  
15 拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含むエステル  
20 混合物313gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

エステル混合物の全酸価および動粘度を第5表に示す。エステル混合物の水分含量は12ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は28ppm、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.4mgKOH/g、過酸化物価は0.1meq/kg、カルボニル価は0.  
25 3であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムから

シス：トランス＝46：54（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）

③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

①／②／③＝14.2／53.9／31.9（面積％）

#### 比較例II-2

比較例II-1と同様の装置で4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1g（1モル）、イソブタノール74g（1モル）、2-エチルヘキサノール156g（1.2モル）を仕込み、テトライソプロピルチタネート（仕込み原料に対して0.2重量％）の存在下徐々に210℃まで昇温し、エステル化反応を26時間行った。より詳しくは、反応中に生成する水を水分分離器で除去しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまで210℃でエステル化反応を約22時間行い、更に210℃、2000Paにて4時間エステル化反応を行った。反応混合物を比較例II-1と同様に処理（過剰のアルコールの蒸発、中和、水洗、吸着剤処理）を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製エステル混合物302gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

エステル混合物の全酸価および動粘度を第5表に示す。エステル混合物の水分含量は22ppm、硫酸灰分は2ppm、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.8mgKOH/g、過酸化物価は3.1meq/kg、カルボニル価は2.6であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス

: トランス = 78 : 22 (面積%) であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソブチル) (2-エチルヘ

5 キシル)

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)

①/②/③ = 13.6 / 54.1 / 32.3 (面積%)

10

15

20

25

第5表 エステルの性状

比較例	酸成分	アルコール成分	全酸価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]	
				40 °C	100 °C
II-1	4-シクロロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (45 モル%) 2-エチルヘキサノール (55 モル%)	0. 01	13. 3	2. 7
II-2	4-シクロロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸	イソブタノール (45 モル%) 2-エチルヘキサノール (55 モル%)	0. 01	13. 4	2. 7

### 実施例II-7

攪拌機、温度計、Dean-Stark水分離器を備えた4ツ口フラスコに4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152. 5 g（1モル）、アルコール成分1として過酸化物価が0. 1 meq/kg、カルボニル価が0. 1のイソブタノール29. 6 g（0. 4モル）及び過酸化物価が0. 2 meq/kg、カルボニル価が0. 1の2-エチルヘキサノール78 g（0. 6モル）を仕込み、窒素雰囲気下、130℃まで昇温し1時間攪拌した。この時点で反応混合物の全酸価を測定したところ248 mgKOH/gであった（理論値248 mgKOH/g）。

次いで、水酸化スズ（仕込み原料に対し0. 2重量%）を添加し、220℃まで昇温した。220℃においてアルコール成分2として過酸化物価が0. 2 meq/kg、カルボニル価が0. 1の2-エチルヘキサノール156 g（1. 2モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分離器で除去しながらエステル化反応を窒素雰囲気下220℃で約6時間行い、更に220℃、20000 Paにて1時間反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査に4%苛性ソーダ水溶液27 gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗し、粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は0. 01 mgKOH/gであった。次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0. 1重量%）を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物314 gを得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は14 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.3 mgKOH/g、過酸化物価は0.2 meq/kg、カルボニル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝48：52（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル
  - ②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）
  - 10 ③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）
- ①／②／③＝15.0／52.6／32.4（面積％）

#### 実施例II-8

アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール及び過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.1の2-エチルヘキサノールを用い、アルコール成分2として過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.1の2-エチルヘキサノールを用い触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を用い、中和及び水洗後に活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量％）、活性白土（水澤化学製「ガレオンアースV」）、仕込み原料に対し0.1重量％）、合成ハイドロタルサイト（協和化学工業製「キョーワード600」、仕込み原料に対して0.2重量％）を使用した他は実施例II-2と同様の方法により、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物を得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

25 エステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分

含量は12 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.5 mgKOH/g、過酸化物価は0.1 meq/kg、カルボニル価は0.4であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝56：44（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）

③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

①／②／③＝1.9／25.1／73.0（面積％）

#### 実施例II-9

アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノールを用い、アルコール成分2として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール及び過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.1の2-エチルヘキサノールを用い、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を用いた他は実施例II-3と同様の方法により、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物を得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件下で6時間脱水を行った。

全酸価および動粘度を第6表に示す。エステルの水分含量は22 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は1.0 mgKOH/g、過酸化物価は0.1 meq/kg未満、カルボニル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝50：50（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソブチル) (2-エチルヘキシル)

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)

5        ①/②/③ = 71.9 / 24.7 / 3.4 (面積%)

#### 実施例II-10

実施例II-1と同様の方法で4ツロフラスコに4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した) 152.1 g (1モル)、  
10 アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール74 g (1.0モル) を反応させると反応混合物の全酸価は248 mgKOH/gであった (理論値248 mgKOH/g)。

次いで、触媒として酸化スズ (仕込み原料に対し0.2重量%) を添加し、220℃においてアルコール成分2として前記イソブタノール7.4 g (0.1モル) 及び過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.1の2-エチルヘキサノール143 g (1.1モル) を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を200℃で約6時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1時間エステル化反応を行った。

20    反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液27 gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製エステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。次いで活性炭 (住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%) を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-



1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物305gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は16ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.3mgKOH/g、過酸化物価は0.5meq/kg、カルボニル価は0.6であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝48：52（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）

③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

①／②／③＝19.7／43.8／36.5（面積％）

#### 15 実施例II-11

アルコール成分1として過酸化物価が0.1meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール及び過酸化物価が0.2meq/kg、カルボニル価が0.3のイソノナノールを用い、アルコール成分2として過酸化物価が0.2meq/kg、カルボニル価が0.3のイソノナノールを用い、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を用いた他は実施例II-4と同様の方法により、精製された4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソノニル）を含むエステル混合物を得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

エステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は20ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm

未満、水酸基価は0.7 mgKOH/g、過酸化物価は0.4 meq/kg、カルボニル価は0.1であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝78：22（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- 5      ①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル  
          ②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（イソノニル）  
          ③4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（イソノニル）  
          ①／②／③＝6.6／42.9／50.5（面積％）

#### 実施例II-12

- 10      アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノールを用い、アルコール成分2として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール及び過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.2の3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を用いた他は実施例II-5と同様の方法に  
 15      より、精製された4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）を含むエステル混合物を得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

- エステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は13 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm  
 20      未満、水酸基価は0.4 mgKOH/g、過酸化物価は0.2 meq/kg、カルボニル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝57：43（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ①4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル  
 25      ②4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸（イソブチル）（3, 5, 5-

トリメチルヘキシル)

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)

$$\text{①} / \text{②} / \text{③} = 18.0 / 52.2 / 29.8 \text{ (面積\%)}$$

## 5 実施例II-13

実施例II-12と同様の方法で4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した) 152.1 g (1モル)、アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール3  
10 2.6 g (0.44モル) 及び過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.2の3, 5, 5-トリメチルヘキサノール80.6 g (0.56モル) を反応させると反応混合物の全酸価は217 mgKOH/gであった (理論値214 mgKOH/g)。

次いで、触媒として酸化スズ (仕込み原料に対し0.2重量%) を添加し、220℃においてアルコール成分2として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル  
15 価が0.2の3, 5, 5-トリメチルヘキサノール172.8 g (1.1モル) を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3 mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で約6時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去  
20 し、得られた液状残査に4%苛性ソーダ水溶液33 gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01 mgKOH/gであった。次いで活性炭 (住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%) を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、4-シクロヘキセン  
25 -1, 2-ジカルボン酸 (イソブチル) (3, 5, 5-トリメチルヘキサノール

ル)を含む精製されたエステル混合物383gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は19ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.7mgKOH/g、過酸化物価は0.2meq/kg、カルボニル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝56：44（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル

②4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸（イソブチル）（3,5,5-トリメチルヘキシル）

③4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ（3,5,5-トリメチルヘキシル）

①／②／③＝2.3／28.0／69.7（面積％）

#### 15 実施例II-14

アルコール成分1として過酸化物価が0.1meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノールを用い、アルコール成分2として過酸化物価が0.2meq/kg、カルボニル価が0.1の2-エチルヘキサノールを用いた他は実施例II-6と同様の方法により、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物を得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は17ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.8mgKOH/g、過酸化物価は0.1meq/kg、カルボニル価は0.3であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマト

グラムからシス：トランス＝３８：６２（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

① １，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル

② １，２－シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（２－エチルヘキシル）

③ １，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジ（２－エチルヘキシル）

①／②／③＝１４．１／５２．６／３３．３（面積％）

#### 実施例II－１５

実施例II－６と同様の方法で１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と１，３－ブタジエンとを通常のディールス－アルダー反応をすることにより得られた４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物を水添することにより調製した）１５４．１ｇ（１モル）、アルコール成分１として過酸化物価が０．１ｍeq/kg、カルボニル価が０．１のイソブタノール７４ｇ（１モル）を反応させると反応混合物の全酸価は２４８mgKOH/gであった（理論値  
１５ ２４６mgKOH/g）。

次いで、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し０．２重量％）を添加し、２２０℃においてアルコール成分２として過酸化物価が０．１ｍeq/kg、カルボニル価が０．１のイソブタノール７．４ｇ（０．１モル）及び過酸化物価が０．２ｍeq/kg、カルボニル価が０．１の２－エチルヘキサノール１４３ｇ（１．１モル）  
２０ を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が３mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を２２０℃で約９時間行い、更に、２２０℃、２００００Paにて１時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを１８０℃、１３３０Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査に４％苛性ソーダ水溶液２７ｇを加え、８０℃で２時間攪  
２５ 拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混

合物を得た。この時点で粗製のエステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。  
次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を  
加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、1,2-シクロヘキ  
サンジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエス  
5 テル混合物308gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間  
脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合  
物の水分含量は26ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量  
は1ppm未満、水酸基価は0.9mgKOH/g、過酸化物価は0.4meq/kg、カルボニ  
10 ル価は0.4であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマト  
グラムからシス：トランス＝30：70（面積%）であった。更に、得られたエ  
ステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ① 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル
  - ② 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシ  
15 ル）
  - ③ 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）
- ①／②／③＝20.4／43.6／36.0（面積%）

#### 実施例II-16

実施例II-15と同様の方法で1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物  
20 （本品は無水マレイン酸と1,3-ブタジエンとを通常のディールスーアルダー  
反応をすることにより得られた4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水  
物を水添することにより調製した）154.1g（1モル）、アルコール成分1  
として過酸化物価が0.1meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール74  
g（1.0モル）を反応させると反応混合物の全酸価は246mgKOH/gであった  
25 （理論値246mgKOH/g）。

次いで、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し 0.2 重量%）を添加し、220℃においてアルコール成分 2 として前記イソブタノール 56.2 g（0.76 モル）及び過酸化物価が 0.2 meq/kg、カルボニル価が 0.1 の 2-エチルヘキサノール 57.2 g（0.44 モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が 3mgKOH/g 以下となるまで 220℃でエステル化反応を約 9 時間行い、更に、220℃、20000 Pa にて 1 時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを 180℃、1330 Pa の減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査に 4%苛性ソーダ水溶液 27 g を加え、80℃で 2 時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/g であった。次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し 0.1 重量%）を加え 90℃、1330 Pa にて 1 時間攪拌を行い、濾過後、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（2-エチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物 308 g を得た。更に、100℃、1330 Pa の減圧条件で 6 時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第 6 表に示す。エステル混合物の水分含量は 13 ppm、硫酸灰分は 1 ppm、硫黄含量は 1 ppm 未満、リン含量は 1 ppm 未満、水酸基価は 1.0 mgKOH/g、過酸化物価は 0.2 meq/kg、カルボニル価は 0.1 であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝28：72（面積%）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ① 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル
- ② 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル
- ③ 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

$$\textcircled{1}/\textcircled{2}/\textcircled{3}=60.7/33.4/5.9 \text{ (面積\%)}$$

### 実施例II-17

- 実施例II-15と同様の方法で1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物  
(本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー  
5 反応をすることにより得られた4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水  
物を水添することにより調製した) 154.1 g (1モル)、アルコール成分1  
として過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.1のn-ブタノール74  
g (1モル)を反応させると反応混合物の全酸価は246 mgKOH/gであった(理論  
値246 mgKOH/g)。
- 10 次いで、触媒として酸化スズ(仕込み原料に対し0.2重量%)を添加し、2  
20℃においてアルコール成分2として前記n-ブタノール7.4 g (0.1モ  
ル)及び過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.3のイソデカノール1  
73.8 g (1.1モル)を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去  
しながら反応混合物の全酸価が3 mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220  
15 ℃で約9時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1時間エステル化反応  
を行った。

- 反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去  
し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液27 gを加え、80℃で2時間攪  
拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製エステル混合  
20 物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01 mgKOH/gであった。次  
いで活性炭(住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%)を加  
え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、1, 2-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸(n-ブチル)(イソデシル)を含む精製されたエステル混合物  
317 gを得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行っ  
25 た。



得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は15 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.5 mgKOH/g、過酸化物価は0.3 meq/kg、カルボニル価は0.4であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマト  
5 グラムからシス：トランス＝48：52（面積％）であった。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（n-ブチル）

②1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸（n-ブチル）（イソデシル）

③1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル

10 ①／②／③＝19.7／46.8／32.5（面積％）

#### 実施例II-18

実施例II-15と同様の方法で1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより得られた4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水  
15 物を水添することにより調製した）154.1 g（1モル）、アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール74 g（1モル）を反応させると反応混合物の全酸価は246 mgKOH/gであった（理論値246 mgKOH/g）。

次いで、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量％）を添加し、2  
20 20℃においてアルコール成分2として前記イソブタノール7.4 g（0.1モル）、過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.2の3, 5, 5-トリメチルヘキサノール158.4 g（1.1モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で約9時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1  
25 時間エステル化反応を行った。

反応後、過剰のアルコールを180℃、1330Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液27gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製エステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。

- 5 次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（3,5,5-トリメチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物320gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。エステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に
- 10 示す。

- 得られたエステル混合物の水分含量は12ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量は1ppm未満、水酸基価は0.2mgKOH/g、過酸化物価は0.1meq/kg、カルボニル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物の異性体比はガスクロマトグラムからシス：トランス＝38／62（面積%）であ
- 15 った。更に、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ①1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル
- ②1,2-シクロヘキサンジカルボン酸（イソブチル）（3,5,5-トリメチルヘキシル）
- 20 ③1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（3,5,5-トリメチルヘキシル）

$$\text{①／②／③} = 21.9 / 44.2 / 33.9 \text{ (面積\%)}$$

### 実施例II-19

- 25 実施例II-15と同様の方法でフタル酸無水物148g（1モル）、アルコー

ル成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール74 g (1 モル) を反応させると反応混合物の全酸価は254 mgKOH/gであった (理論値252 mgKOH/g)。

- 次いで、触媒として酸化スズ (仕込み原料に対し0.2重量%) を添加し、2  
5 20℃においてアルコール成分2として前記イソブタノール7.4 g (0.1 モル) 及び過酸化物価が0.2 meq/kg、カルボニル価が0.1の2-エチルヘキサノール143 g (1.1 モル) を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で約6時間行い、更に、220℃、20000 Paにて1時間エステル化  
10 反応を行った。

- 反応後、過剰のアルコールを180℃、1330 Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残査に4%苛性ソーダ水溶液27 gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。  
15 次いで活性炭 (住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%) を加え90℃、1330 Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、フタル酸 (イソブチル) (2-エチルヘキシル) を含む精製されたエステル混合物320 gを得た。更に、100℃、1330 Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

- エステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分  
20 含量は25 ppm、硫酸灰分は1 ppm未満、硫黄含量は1 ppm未満、リン含量は1 ppm未満、水酸基価は0.2 mgKOH/g、過酸化物価は0.1 meq/kg、カルボニル価は0.1であった。又、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

- ①フタル酸ジイソブチル  
25 ②フタル酸 (イソブチル) (2-エチルヘキシル)

## ③フタル酸ジ（２－エチルヘキシル）

$$\textcircled{1}/\textcircled{2}/\textcircled{3}=21.1/40.8/38.1 \text{ (面積\%)}$$

実施例II-20

実施例II-15と同様の方法でフタル酸無水物148g（1モル）、アルコール成分1として過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.1のイソブタノール74g（1モル）を反応させると反応混合物の全酸価は252mgKOH/gであった（理論値252mgKOH/g）。

次いで、触媒として酸化スズ（仕込み原料に対し0.2重量%）を添加し、220℃においてアルコール成分2として前記イソブタノール7.4g（0.1モル）及び過酸化物価が0.1 meq/kg、カルボニル価が0.2の3,5,5-トリメチルヘキサノール158.4g（1.1モル）を滴下した。反応中に生成した水を水分分留器で除去しながら反応混合物の全酸価が3mgKOH/g以下となるまでエステル化反応を220℃で約6時間行い、更に、220℃、20000Paにて1時間エステル化反応を行った。

15 反応後、過剰のアルコールを180℃、1330Paの減圧条件下蒸留で除去し、得られた液状残渣に4%苛性ソーダ水溶液30gを加え、80℃で2時間攪拌することにより中和を行い、その後中性になるまで水洗して粗製のエステル混合物を得た。この時点で粗製エステル混合物の全酸価は、0.01mgKOH/gであった。

20 次いで活性炭（住友化学工業製「白鷺M」、仕込み原料に対し0.1重量%）を加え90℃、1330Paにて1時間攪拌を行い、濾過後、フタル酸（イソブチル）（3,5,5-トリメチルヘキシル）を含む精製されたエステル混合物329gを得た。更に、100℃、1330Paの減圧条件で6時間脱水を行った。

得られたエステル混合物の全酸価および動粘度を第6表に示す。エステル混合物の水分含量は11ppm、硫酸灰分は1ppm未満、硫黄含量は1ppm未満、リン含量  
25 は1ppm未満、水酸基価は1.4mgKOH/g、過酸化物価は0.2 meq/kg、カルボニ

ル価は0.2であった。又、得られたエステル混合物のガスクロマトグラムから、生成物は以下の通りであった。

①フタル酸ジイソブチル

②フタル酸（イソブチル）（3，5，5-トリメチルヘキシル）

5 ③フタル酸ジ（3，5，5-トリメチルヘキシル）

①／②／③＝21.9／44.2／33.9（面積％）

10

15

20

25

第6表 エステルの性状

実施例	酸成分	アルコール成分	全酸価	動粘度	
				40℃	100℃
II-7	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(45モル%)/ 2-エチルヘキサノール(55モル%)	0.01	13.0	2.7
II-8	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(18モル%)/ 2-エチルヘキサノール(82モル%)	0.01	15.2	3.1
II-9	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(85モル%)/ 2-エチルヘキサノール(15モル%)	0.01	9.3	2.2
II-10	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(50モル%)/ 2-エチルヘキサノール(50モル%)	0.01	12.0	2.6
II-11	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(32モル%)/ イソノナノール(68モル%)	0.01	16.5	3.3
II-12	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(50モル%)/ 3,5,5-トリメチルヘキサノール(50モル%)	0.01	16.0	3.1
II-13	4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸	イソブタノール(20モル%)/ 3,5,5-トリメチルヘキサノール(80モル%)	0.01	22.6	4.0
II-14	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	イソブタノール(45モル%)/ 2-エチルヘキサノール(55モル%)	0.01	12.9	2.7
II-15	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	イソブタノール(50モル%)/ 2-エチルヘキサノール(50モル%)	0.01	12.7	2.6
II-16	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	イソブタノール(80モル%)/ 2-エチルヘキサノール(20モル%)	0.01	10.1	2.3
II-17	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	n-ブタノール(50モル%)/ イソデカノール(50モル%)	0.01	12.5	2.8
II-18	1,2-シクロヘキサンジカルボン酸	イソブタノール(50モル%)/3,5,5-トリメチルヘキサノール(50モル%)	0.01	17.3	3.3
II-19	フタル酸	イソブタノール(50モル%)/ 2-エチルヘキサノール(50モル%)	0.01	20.3	3.4
II-20	フタル酸	イソブタノール(50モル%)/3,5,5-トリメチルヘキサノール(50モル%)	0.01	25.0	4.0

\* 全酸価 : mgKOH/g      動粘度 : mm<sup>2</sup>/s

試験例II-1

実施例II-1～II-18のエステル混合物及び比較例II-1～II-2のエステル混合物の加水分解安定性を評価した。結果を表7に示す。

試験例II-2

- 5 実施例II-1～II-18のエステル混合物、及び比較例II-1～II-2のエステル混合物の熱安定性を評価した。結果を表7に示す。

試験例II-3

実施例II-1～II-18のエステル混合物及び比較例II-1～II-2のエステル混合物の電気絶縁性を体積固有抵抗率で評価した。結果を表7に示す。

10

15

20

25

第7表 加水分解安定性、熱安定性及び電気絶縁性

サンプル	加水分解安定性 試験後全酸価 [mgKOH/g]	熱安定性 試験後全酸価 [mgKOH/g]	体積固有抵抗率 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
実施例 II-1 のエステル	0.70	0.69	$2.6 \times 10^{12}$
実施例 II-2 のエステル	0.66	0.65	$4.0 \times 10^{12}$
実施例 II-3 のエステル	0.81	0.65	$1.0 \times 10^{12}$
実施例 II-4 のエステル	0.75	0.68	$2.5 \times 10^{12}$
実施例 II-5 のエステル	0.82	0.60	$5.3 \times 10^{12}$
実施例 II-6 のエステル	0.66	0.81	$2.0 \times 10^{12}$
比較例 II-1 のエステル	3.15	2.15	$4.0 \times 10^{11}$
比較例 II-2 のエステル	1.84	1.88	$7.3 \times 10^{11}$
実施例 II-7 のエステル	0.26	0.45	$8.6 \times 10^{12}$
実施例 II-8 のエステル	0.25	0.49	$3.0 \times 10^{13}$
実施例 II-9 のエステル	0.33	0.42	$6.3 \times 10^{12}$
実施例 II-10 のエステル	0.30	0.51	$9.0 \times 10^{12}$
実施例 II-11 のエステル	0.36	0.45	$8.3 \times 10^{12}$
実施例 II-12 のエステル	0.35	0.48	$3.0 \times 10^{13}$
実施例 II-13 のエステル	0.39	0.57	$3.6 \times 10^{13}$
実施例 II-14 のエステル	0.28	0.62	$1.7 \times 10^{13}$
実施例 II-15 のエステル	0.31	0.73	$9.7 \times 10^{12}$
実施例 II-16 のエステル	0.37	0.80	$6.9 \times 10^{12}$
実施例 II-17 のエステル	0.64	0.85	$7.0 \times 10^{12}$
実施例 II-18 のエステル	0.38	0.77	$2.0 \times 10^{13}$
実施例 II-19 のエステル	0.88	0.33	$1.4 \times 10^{12}$
実施例 II-20 のエステル	0.98	0.27	$4.0 \times 10^{12}$



実施例II-1～II-6から明らかなように、本発明の製造方法により得られた脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステルは加水分解安定性、熱安定性、及び電気絶縁性が良好である。

これに対し、比較例II-1～II-2に示すように1段階で製造した脂環族隣接  
5 ジカルボン酸混基ジエステルは、加水分解安定性、熱安定性において、全酸価の上昇が大きく安定性に劣り、体積固有抵抗率においても低い値を示している。又、硫黄を含有する触媒を使用した場合においても各性能が劣る。

更には、実施例II-7～II-20から原料アルコールに過酸化物価、カルボニ  
10 ステルは、特に加水分解安定性及び熱安定性が非常に良好であり冷凍機油として一層優れた性能を有する。

15

20

25

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (E)

5



- 10 [式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、  
Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>X</sup>及びR<sup>Y</sup>は、同一又は互いに異なって、  
炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、  
炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキ  
15 基-COOR<sup>X</sup>及び基-COOR<sup>Y</sup>は、ベンゼン環の隣接した2つの炭素原子に  
結合している。]

で表される脂環族又は芳香族ジカルボン酸ジエステルからなる群から選ばれたエ  
ステルであって、下記の物性

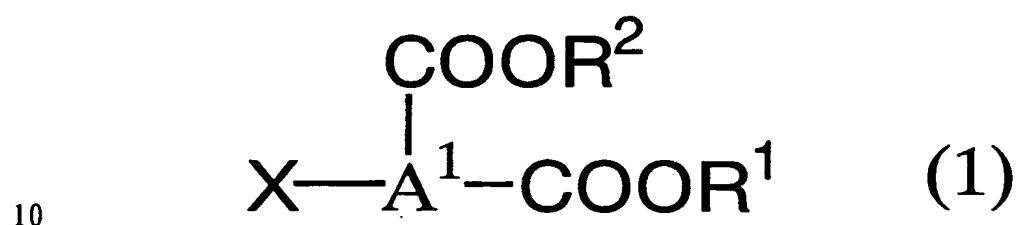
- 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下
- 20 2) 硫酸灰分：10ppm以下
- 3) 硫黄含量：20ppm以下
- 4) リン含量：20ppm以下
- 5) 過氧化物価：1.0meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10以下
- 25 7) 体積固有抵抗率：1×10<sup>11</sup>Ω・cm以上

8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下

9) 水分含量：100 ppm以下

を有するエステル。

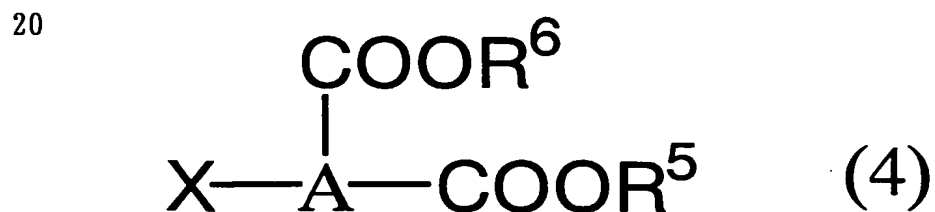
5            2. (I) 一般式 (1)



[式中、A<sup>1</sup>はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子  
またはメチル基を表わす。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、炭素数3～18の  
15 分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の  
直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステル及び

(II) 一般式 (4)



25

- [式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOR<sup>6</sup>は、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。]
- 5 5) 基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOR<sup>6</sup>は、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。]
- で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル
- からなる群から選ばれたエステルであって、下記の物性
- 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g以下
  - 10 2) 硫酸灰分：10 ppm以下
  - 3) 硫黄含量：20 ppm以下
  - 4) リン含量：20 ppm以下
  - 5) 過酸化物価：1.0 meq/kg以下
  - 6) カルボニル価：10 以下
  - 15 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
  - 8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下
  - 9) 水分含量：100 ppm以下
- を有するエステル。

20 3. 一般式 (1)



[式中、 $A^1$ はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、 $X$ は水素原子またはメチル基を表わす。 $R^1$ 及び $R^2$ は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

5 で表され、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g以下
- 2) 硫酸灰分：10 ppm以下
- 3) 硫黄含量：20 ppm以下
- 4) リン含量：20 ppm以下
- 10 5) 過氧化物価：1.0 meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10 以下
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下
- 9) 水分含量：100 ppm以下
- 15 を有する脂環族ジカルボン酸ジエステル。

4.  $A^1$ がシクロヘキサン環であり、 $X$ が水素原子であるか、 $A^1$ がシクロヘキセン環であり、 $X$ が水素原子であるか、 $A^1$ がシクロヘキセン環で $X$ がメチル基であり、2つのエステル基 $-\text{COOR}^1$ と $-\text{COOR}^2$ とが、 $A^1$ で示される

20 シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環の1-位と2-位に結合している請求項3に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステル。

5.  $R^1$ および $R^2$ が、同一であって、炭素数3～11の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示し、 $A^1$ がシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を示し、 $X$

25 が水素原子である請求項4に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステル。

## 6. 一般式 (1)

5



10 [式中、A<sup>1</sup>はシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を表し、Xは水素原子  
またはメチル基を表わす。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、炭素数3～18の  
分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の  
直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。]

で表され、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下
- 15 2) 硫酸灰分：10ppm以下
- 3) 硫黄含量：20ppm以下
- 4) リン含量：20ppm以下
- 5) 過氧化物価：1.0meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10以下
- 20 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 8) 水酸基価：3mgKOH/g以下
- 9) 水分含量：100ppm以下

を有する脂環族ジカルボン酸ジエステルを製造する方法であって、

(i) a) 一般式 (2)

25



5

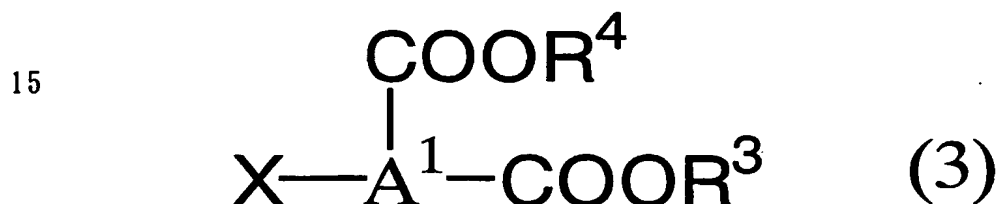
[式中、 $\text{A}^1$ 及び $\text{X}$ は前記に同じである。]

で表される脂環族ジカルボン酸又はその無水物と、

b) 過酸化価が1.0 meq/kg以下である炭素数1～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを、

10 無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で、  
エステル化反応に供するか、或いは、

a') 一般式(3)



15

[式中、 $\text{A}^1$ 及び $\text{X}$ は前記に同じである。 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は同一又は異なって、炭  
20 素数3～4の分岐状のアルキル基又は炭素数1～4の直鎖状のアルキル基を表  
す。]

で表される脂環族ジカルボン酸ジエステルと、

b') 過酸化価が1.0 meq/kg以下である炭素数5～18の脂肪族一価アルコール若しくは炭素数3～10の脂環族一価アルコールとを、

25 無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で、

エステル交換反応に供し、

一般式(1)で表されるジエステルを含有する反応混合物を得る工程、

(ii)前記工程(i)で得られた反応混合物から過剰の原料を除去して粗製のジエステルを得る工程、

5 (iii)前記工程(ii)で得られた粗製のジエステルを中和・水洗する工程、

(iv)前記工程(iii)で中和され水洗された粗製のジエステルを1種～4種の吸着剤で処理することにより精製する工程、

(v)前記工程(iv)で精製されたジエステルを脱水する工程、  
を包含する製造方法。

10

7. 工程(i)で用いるb)又はb')のアルコールが、15以下のカルボニル価を有する請求項6に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

8. 工程(i)におけるエステル化反応又はエステル交換反応が、不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下で行われる請求項6に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

9. 工程(i)におけるエステル化反応又はエステル交換反応が、硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下で行われ、該触媒が、テトラ(C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>アルキル)チ  
20 タネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1～4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3～12の脂肪酸スズ塩、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛及び酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムから選ばれる請求項6に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

25 10. 工程(iii)において、中和を、水洗後の粗製のジエステルの全酸価が0.0



5mgKOH/g以下となるまで行い、粗製のジエステルを、水洗に使用した洗浄水のpHが中性となるまで行う請求項6に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

- 5      1 1. 工程(iv)における吸着剤による処理を、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシア、珪藻土、ハイドロタルサイト、非スルホン酸系のイオン交換樹脂及び合成ハイドロタルサイトからなる群から選ばれる2～4種の吸着剤を用いて行う請求項6に記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルの製造方法。

10

- 1 2. 請求項3～5のいずれかに記載の脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する冷凍機用潤滑油。

- 1 3. 請求項6～11のいずれかに記載の製造方法により得られる脂環族ジカルボン酸ジエステルを含有する冷凍機用潤滑油。

15

- 1 4. 一般式(4)

20



25

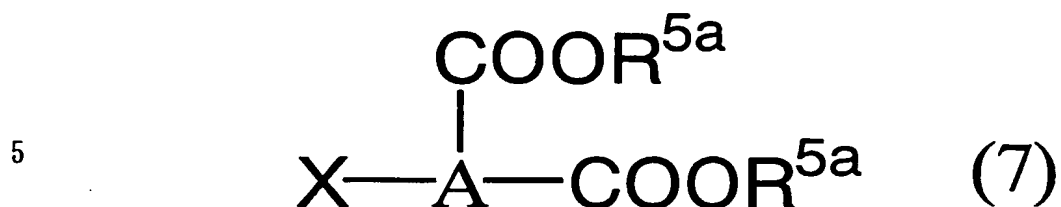
〔式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOR<sup>6</sup>は、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。〕  
5  
で表され、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下
- 2) 硫酸灰分：10ppm以下
- 10 3) 硫黄含量：20ppm以下
- 4) リン含量：20ppm以下
- 5) 過氧化物価：1.0meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10以下
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 15 8) 水酸基価：3mgKOH/g以下
- 9) 水分含量：100ppm以下

を有する脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル。

15. Aがシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環であり、Xが水素原子で  
20 あり、R<sup>5</sup>が炭素数1～5の直鎖状アルキル基又は炭素数3～5の分岐鎖状アル  
キル基であり、R<sup>6</sup>が炭素数6～11の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、  
Aがシクロヘキセン環である場合、基-COOR<sup>5</sup>と基-COOR<sup>6</sup>とが1-位  
及び2-位に置換しており、2重結合が4-位と5-位との間にある請求項14  
に記載の脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル。

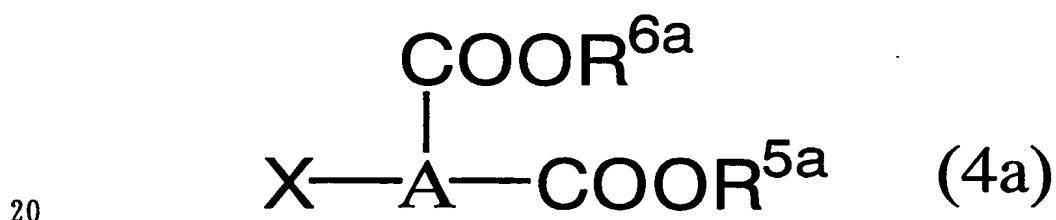
## 16. ①一般式 (7)



[式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5a</sup>は、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基又は炭素数3～5のシクロアルキル基である。また、2つの-COOR<sup>5a</sup>基は、同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ（低級アルキル）エステル、

## 15 ②一般式 (4a)

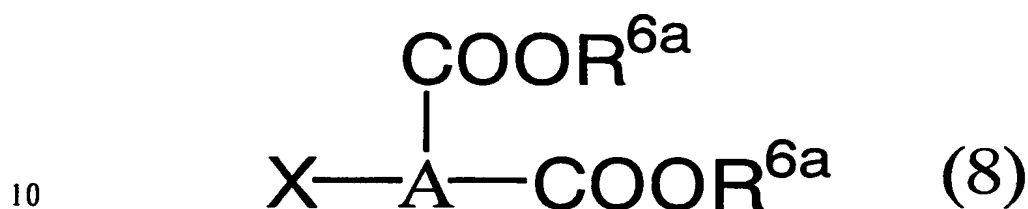


[式中、A及びXは、一般式(7)におけると同じであり、R<sup>5a</sup>及びR<sup>6a</sup>は互いに異なっており、R<sup>5a</sup>は、一般式(7)におけると同じであり、R<sup>6a</sup>は炭素数6～18の分岐状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数6～10のシクロアルキル

基である。また、基-COOR<sup>5a</sup>及び基-COOR<sup>6a</sup>は、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、及び

5 ③一般式(8)



[式中、A、X及びR<sup>6a</sup>は、前記一般式(4a)におけると同じであり、2つの-COOR<sup>6a</sup>基は同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

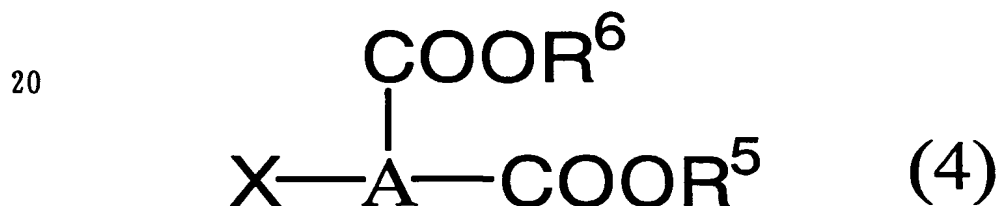
15 で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルからなり、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05mgKOH/g以下
- 2) 硫酸灰分：10ppm以下
- 3) 硫黄含量：20ppm以下
- 20 4) リン含量：20ppm以下
- 5) 過氧化物価：1.0meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10以下
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 8) 水酸基価：3mgKOH/g以下
- 25 9) 水分含量：100ppm以下

を有するエステル混合物。

17. エステル混合物のガスクロマトグラムから求められる面積比で表した場合に、②の一般式（4 a）で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジ  
5 エステルの比率が100であり、①の一般式（7）で表される脂環族又は芳香族  
隣接ジカルボン酸ジ（低級アルキル）エステルの比率が5～300であり、③の  
脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ（高級アルキル）エステルの比率が7～5  
00である請求項16に記載のエステル混合物。
- 10 18. エステル混合物が、一般式（7）で表される脂環族隣接ジカルボン酸ジ  
（低級アルキル）エステル、一般式（4 a）で表される脂環族隣接ジカルボン酸  
混基ジエステル及び一般式（8）で表される脂環族隣接ジカルボン酸ジ（高級ア  
ルキル）エステルの混合物であり、エステル混合物のトランス体／シス体の比が、  
0／100～80／20（ガスクロマトグラフィーによる面積％）である請求項  
15 16に記載のエステル混合物。

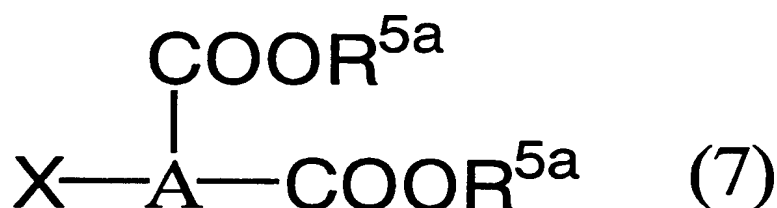
19. 一般式（4）



- 25 [式中、Aは、シクロヘキサン環又はシクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、

Xは、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は互いに異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～10のシクロアルキル基を表す（特に、R<sup>5</sup>は、炭素数1～5の直鎖状アルキル基又は炭素数3～5の分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>6</sup>は、炭素数6～11の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である）。基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOR<sup>6</sup>は、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルであるか、或いは、  
10 ①一般式（7）



15

[式中、A及びXは前記一般式（4）におけると同じであり、R<sup>5a</sup>は、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～5のシクロアルキル基である。  
20 また、2つの-COOR<sup>5a</sup>基は同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]  
で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ（低級アルキル）エステル、  
②一般式（4a）

25



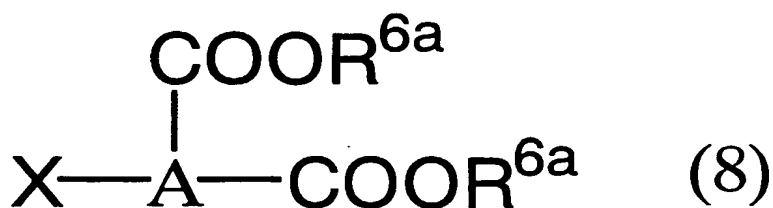
5

[式中、A及びXは、一般式(7)におけると同じであり、R<sup>5a</sup>及びR<sup>6a</sup>は互いに異なって、R<sup>5a</sup>は一般式(7)におけると同じであり、R<sup>6a</sup>は炭素数6～18の分岐状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数6～10のシクロアルキル基である。また、基-COOR<sup>5a</sup>及び基-COOR<sup>6a</sup>は、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル、及び

③一般式(8)

15



20

[式中、A、X及びR<sup>6a</sup>は前記一般式(4a)におけると同じであり、2つの-COOR<sup>6a</sup>基は同一であって、Aで示されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環の隣接する2つの炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルから

25

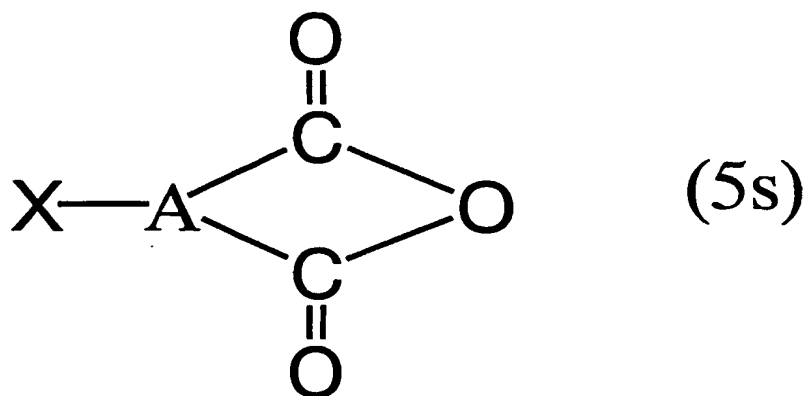
なるエステル混合物であり、下記の物性

- 1) 全酸価：0.05 mgKOH/g以下
- 2) 硫酸灰分：10 ppm以下
- 3) 硫黄含量：20 ppm以下
- 5 4) リン含量：20 ppm以下
- 5) 過酸化物価：1.0 meq/kg以下
- 6) カルボニル価：10以下
- 7) 体積固有抵抗率： $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
- 8) 水酸基価：3 mgKOH/g以下
- 10 9) 水分含量：100 ppm以下

を有する脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又はエステル混合物の製造方法であって、

(i) (a) 一般式 (5s)

15



20

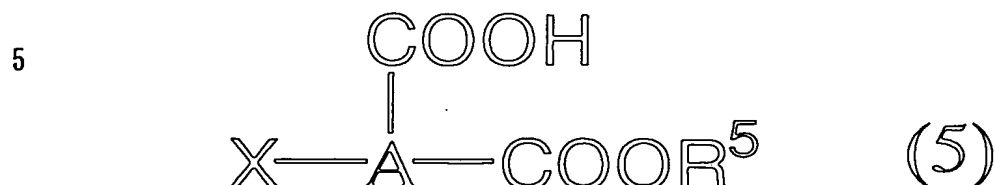
[式中、A及びXは前記に同じである。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と「アルコール成分1」

25 (即ち、単一アルコール若しくは混合アルコールであって、炭素数1～5の一価



アルコール(P)と炭素数6～18の一価アルコール(Q)とのモル比が(P) : (Q) = 0.1 : 99.9～100 : 0 (モル比) である) をエステル化反応に供し、一般式(5)



- 10 [式中、A、X及びR<sup>5</sup>は前記に同じである。基-COOR<sup>5</sup>及び基-COOHは、Aで表されるシクロヘキサン環、シクロヘキセン環、又はベンゼン環の2つの隣接した炭素原子に結合している。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを得る工程、

- (b) 前記工程(a)で得た一般式(5)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルと下記の「アルコール成分2」(即ち、単一アルコール若しくは混合アルコールであり、炭素数1～5の一価アルコール(S)と炭素数6～18の一価アルコール(T)との比が(S):(T)=0:100～99.9:0.1(モル比)である)とを無触媒で、又は硫黄及びリンを含有しない触媒の存在下、更にエステル化反応に供して、

- 20 上記①一般式(7)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(低級アルキル)エステル、②一般式(4a)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル及び③一般式(8)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルからなるエステル混合物を含有する反応混合物を得る工程、

- 25 (ii) 前記工程(i)で得られた反応混合物から過剰の原料を除去して粗製のエステ

ル混合物を得る工程、

(iii) 前記工程(ii)で得られた粗製のエステル混合物を中和・水洗する工程、

(iv) 前記工程(iii)で中和され水洗された粗製のエステル混合物を1種～4種の吸着剤を用いて精製する工程、

- 5 (v) 前記工程(iv)で精製されたジエステルを脱水することにより、前記物性1)～9)を有するエステル混合物を得る工程、及び必要に応じて

(vi) 得られたエステル混合物から、②の一般式(4a)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル混合物を分離して、上記一般式(4)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルを得る工程

- 10 を包含する製造方法。

20. エステル混合物が、ガスクロマトグラムの面積比で、②の一般式(4a)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステルの比率が100であり、①の一般式(7)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ

- 15 (低級アルキル)エステルの比率が5～300であり、③の脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルの比率が7～500である請求項19に記載の製造方法。

21. エステル混合物が、一般式(7)で表される脂環族隣接ジカルボン酸ジ  
20 (低級アルキル)エステル、一般式(4a)で表される脂環族隣接ジカルボン酸混基ジエステル及び一般式(8)で表される脂環族隣接ジカルボン酸ジ(高級アルキル)エステルの混合物であり、エステル混合物のトランス体/シス体の比が、0/100～80/20(ガスクロマトグラフィーによる面積%)である請求項19に記載の製造方法。

22. 「アルコール成分1」の構成成分である炭素数1～5の一価アルコール(P)が、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～5のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールであり、炭素数6～18の一価アルコール(Q)が、炭素数6～18の分岐状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数6～10のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールであり、

「アルコール成分2」の構成成分である炭素数1～5の一価アルコール(S)が、炭素数3～5の分岐状のアルキル基、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基、炭素数2～5の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数3～5のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールであり、炭素数6～18の一価アルコール(T)が、炭素数6～18の分岐状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルキル基、炭素数6～18の直鎖状のアルケニル基若しくは炭素数6～10のシクロアルキル基と一つの水酸基とからなるアルコールである請求項19に記載の製造方法。

15

23. 「アルコール成分1」が、炭素数1～5の一価アルコールであり、「アルコール成分2」が炭素数6～18の一価アルコールである請求項19に記載の製造方法。

20 24. 「アルコール成分1」及び「アルコール成分2」の過酸化物価が1.0 meq/kg以下である請求項19に記載の製造方法。

25. 「アルコール成分1」及び「アルコール成分2」が、更に、カルボニル価15以下である請求項24に記載の製造方法。

25

26. 工程(i)の段階(a)及び段階(b)におけるエステル化反応が、不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下で行われる請求項19に記載の製造方法。

27. 工程(i)の段階(a)の反応を無触媒で、段階(b)の反応を、テトラ  
5 (C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>アルキル)チタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数1~4  
のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3~12の脂肪酸スズ塩、  
酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミ  
ニウム及び水酸化アルミニウムからなる群から選ばれた触媒の存在下で行う請求  
項19に記載の製造方法。

10

28. 第一段階のエステル化反応で用いるアルコール成分1 [(P)+(Q)] 及び二  
段階目のエステル化反応で用いるアルコール成分2 [(S)+(T)] の合計のアルコ  
ール [(P)+(Q)+(S)+(T)] に対する炭素数1~5の一価アルコール [(P)+(S)] の  
割合が10モル%以上90モル%以下であり、

15 1)炭素数1~5の一価アルコール [(P)+(S)] の割合が10モル%以上50モ  
ル%以下の場合は、炭素数1~5の一価アルコールすべてを(P)として第1段階エ  
ステル化反応で使用し、該アルコールの第2段階エステル化反応での使用量を0モ  
ル%とし、

2)炭素数1~5の一価アルコール [(P)+(S)] の割合が50モル%を越え90モ  
20 ル%以下の場合は、炭素数1~5の一価アルコール(P)を、アルコール合計量  
[(P)+(Q)+(S)+(T)] に対して、50モル%の量で第1段階エステル化反応で使  
用し、残りの炭素数1~5の一価アルコールを(S)として第2段階エステル化反応で  
使用する

請求項19に記載の製造方法。

25

29. 工程(iii)において、中和を水洗後のエステル化反応物の全酸価が0.05mgKOH/g以下となるまで行い、水洗を、水洗に使用した洗浄水のpHが中性となるまで行う請求項19に記載の製造方法。

- 5      30. 工程(iv)における吸着剤による処理を、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシア、珪藻土、ハイドロタルサイト、非スルホン酸系のイオン交換樹脂及び合成ハイドロタルサイトからなる群から選ばれる2～4種の吸着剤を用いて行う請求項19に記載の製造方法。

10

31. 請求項14又は15のいずれかに記載の脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又は請求項16～18のいずれかに記載のエステル混合物を含有する冷凍機用潤滑油。

- 15      32. 請求項19～30のいずれかに記載の製造方法により得られる脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基ジエステル又はエステル混合物を含有する冷凍機用潤滑油。

20

25



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04838

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/74, C07C67/02, C07C67/03, C10M129/72,  
C10M129/95, C10N30:08, C10N30:00, C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/74, C07C67/02, C07C67/03, C10M129/72,  
C10M129/95, C10N30:08, C10N30:00, C10N40:30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO, 97/21792, A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 19 June, 1997 (19.06.97), especially, Claims; page 6, line 3 to page 13, line 2; page 17, line 5 to page 18, line 16; page 21, Table 1, page 23, Table 3; page 26, Table 4; page 28, Table 5; page 30, Table 6; page 32, Table 7; page 34, Table 8; page 35, Table 9; page 36, Table 10 & JP, 9-221690, A	1-5, 14-15 6-13 16-32
X A	JP, 4-226193, A (Hoechst Aktiengesellschaft), 14 August, 1992 (14.08.92), especially, Claims; Column 4, lines 37 to 38; Column 5, lines 2 to 3; Column 5, lines 19-20 & EP, 461435, A1	1 2-32
X A	JP, 10-130673, A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), especially, Claims; Column 4, line 19 to Column 6, line 16; page 8, Table 1 (Family: none)	1-2, 14 3-13, 15-32
Y	US, 5342533, A (Mitsubishi Oil Co., Ltd.; Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha),	6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 October, 2000 (11.10.00)

Date of mailing of the international search report  
24 October, 2000 (24.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04838

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	30 August, 1994 (30.08.94), especially, Column 7, lines 11-15, Column 7, lines 36-38 & JP, 5-59388, A	
Y	JP, 7-233385, A (TONEN CORPORATION), 05 September, 1995 (05.09.95), especially, Column 7, line 39 to Column 8, line 25 (Family: none)	6-13
Y	JP, 10-140170, A (Kao Corporation), 26 May, 1998 (26.05.98), especially, Column 5, lines 19 to 25 (Family: none)	6-13
Y	JP, 6-25683, A (Kao Corporation), 01 February, 1994 (01.02.94), especially, Column 7, lines 20 to 30; Column 19, lines 10 to 14 (Family: none)	6-13
P,X P,A	JP, 2000-273477, A (Mitsubishi Oil Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), especially, Claims (Family: none)	1-15 16-32
P,X P,A	JP, 2000-273479, A (Mitsubishi Oil Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), especially, Claims (Family: none)	1-15 16-32



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C69/74, C07C67/02, C07C67/03, C10M129/72,  
C10M129/95, C10N30:08, C10N30:00, C10N40:30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C69/74, C07C67/02, C07C67/03, C10M129/72,  
C10M129/95, C10N30:08, C10N30:00, C10N40:30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	WO, 97/21792, A1(新日本理化株式会社), 19.6月.1997(19.06.97) , 特に, 請求の範囲, 第6頁第3行~第13頁第2行, 第17頁第 5行~第18頁第16行, 第21頁第1表, 第23頁第3表, 第2 6頁第4表, 第28頁第5表, 第30頁第6表, 第32頁第7表, 第34頁第8表, 第35頁第9表, 第36頁第10表 & JP, 9-221 690, A	1-5, 14-15 6-13 16-32
X A	JP, 4-226193, A(ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト), 14.8 月.1992(14.08.92), 特に, 特許請求の範囲, 第4欄第37~38	1 2-32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.10.00

国際調査報告の発送日

24.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 幸司



4H

9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	行, 第5欄第2～3行, 同欄第19～20行 & EP, 461435, A1	
X A	JP, 10-130673, A(新日本理化株式会社)19.5月.1998(19.05.98), 特に, 特許請求の範囲, 第4欄第19行～第6欄第16行, 第8頁 第1表 (ファミリーなし)	1-2, 14 3-13, 15-32
Y	US, 5342533, A(Mitsubishi Oil Co., Ltd.; Mitsubishi Denki Kab ushiki Kaisha)30.8月.1994(30.08.94), 特に, 第7欄第11～第 15行, 同欄第36～第38行 & JP, 5-59388, A	6-13
Y	JP, 7-233385, A(東燃株式会社)5.9月.1995(05.09.95), 特に, 第 7欄第39行～第8欄第25行 (ファミリーなし)	6-13
Y	JP, 10-140170, A(花王株式会社)26.5月.1998(26.05.98), 特に, 第5欄第19～25行 (ファミリーなし)	6-13
Y	JP, 6-25683, A(花王株式会社)1.2月.1994(01.02.94), 特に, 第 7欄第20～30行, 第19欄第10～14行 (ファミリーなし)	6-13
P, X P, A	JP, 2000-273477, A(日石三菱株式会社)3.10月.2000(03.10.00), 特に, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15 16-32
P, X P, A	JP, 2000-273479, A(日石三菱株式会社)3.10月.2000(03.10.00), 特に, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15 16-32